



FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21 Numéro de dépôt : 1201500019
(PCT/FR13/051772)

22 Date de dépôt : 23/07/2013

30 Priorité(s) :

24 Délivré le : 31/07/2015

45 Publié le : 28.03.2016

73 Titulaire(s) :

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE,
3, rue Michel-Ange,
75794 PARIS CEDEX 16 (FR)
&
UNIVERSITE MONTPELLIER 2 SCIENCES ET
TECHNIQUES,
Place Eugène Bataillon,
34095 MONTPELLIER CEDEX 5 (FR).

72 Inventeur(s) :

GRISON Claude (FR)
ESCANDE Vincent (FR).

74 Mandataire : Cabinet CAZENAVE SARL,
B.P. 500, YAOUNDE (CM).

54 Titre : Utilisation de certaines plantes accumulatrices de manganèse pour la mise en œuvre de réactions de chimie organique.

57 Abrégé :

L'invention concerne l'utilisation, après traitement thermique, de plantes accumulatrices de manganèse pour la mise en œuvre de réactions chimiques.

UTILISATION DE CERTAINES PLANTES ACCUMULATRICES DE MANGANESE POUR LA MISE EN ŒUVRE DE REACTIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

L'invention concerne l'utilisation de plantes accumulatrices de métaux, plus
5 particulièrement de manganèse pour la mise en œuvre de réactions chimiques. D'un point
de vue synthétique, elle permet pour la première fois de réaliser toute une série de
réactions d'oxydation douces grâce à des entités réactives d'origine végétale et capables
de se substituer avantageusement aux oxydants classiques de la chimie organique.

Par ailleurs, la décontamination biologique des sols pollués par les métaux, les
10 métalloïdes, les déchets et rejets organiques industriels et agricoles ou les radio-isotopes
est un problème très préoccupant car le sol exerce des fonctions essentielles qui
déterminent en grande partie la production des produits alimentaires et la qualité de l'eau.

Parmi les différentes substances polluantes, les métaux lourds font partie des
composés les plus nocifs, car ils ne sont pas biodégradables et se concentrent dans les
15 sols. Des exemples de sites existent en France en Belgique, au Luxembourg, dans le Jura,
les Préalpes suisses ou dans les Pyrénées, pour ne citer que les régions les plus proches
ainsi que dans des régions plus éloignées telle que la Nouvelle-Calédonie où le Nickel est
plus particulièrement exploité. Différents pays africains tels que le Gabon, le Mali,
l'Afrique du Sud, mais aussi le Mexique, la Chine, l'Inde ou l'Australie sont aussi des
20 exemples démonstratifs.

Les technologies de dépollution du sol sont difficiles à élaborer, car il s'agit d'un
milieu hétérogène, complexe et dynamique, qui joue un rôle clé tampon et de
transformateur des polluants.

Différentes techniques de phytoremédiation (phytoextraction, phytodégradation,
25 phytostabilisation, phytostimulation, phytotransformation, phytovolatilisation et
rhizofiltration) sont actuellement en plein développement (Terry, N. et Banuelos G.,
editors, Phytoremediation of contaminated soil in water, Lewis Publishers, Boca Raton,
FL.2000).

Le Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive (CEFE) étudie la technique de
30 phytostabilisation qui consiste à végétaliser les sols contaminés par des plantes capables

de croître en présence de métaux lourds (on parle de tolérance) (Frérot et al., Specific interactions between local metalicolous plants improve the phytostabilization of mine soils, Plant and Soil, 282, 53-65, 2006). Certaines de ces espèces végétales utilisées ont la particularité d'accumuler des métaux en grande quantité dans leurs vacuoles (on parle
5 de plantes hyperaccumulatrices). Il s'agit alors de phytoextraction.

L'équipe a étudié tout particulièrement deux plantes, l'une *Thlaspi caerulescens* (synonyme *Nocca caerulescens*) appartenant à la famille des Brassicacées, possède des propriétés remarquables de tolérance et d'hyperaccumulation du zinc, cadmium, nickel. Elle les concentre au niveau des parties aériennes (feuilles et tiges).

10 Cette plante est capable de stocker le zinc à des concentrations 100 fois supérieures à celle d'une plante classique. Par ailleurs, elle est capable d'extraire et concentrer le zinc et le cadmium dans les tissus aériens, même sur des sols ayant une faible concentration de ces deux métaux.

Au-delà de leur tolérance inhabituelle à Zn^{2+} et Cd^{2+} et à d'autres métaux, les
15 plantes hyperaccumulatrices sont capables d'extraire les métaux et les transférer aux parties aériennes où ils se concentrent. De ce fait, les racines contiennent très peu de métaux lourds contrairement aux espèces végétales non accumulatrices. Cette triple propriété de tolérance/accumulation/concentration dans les parties récoltables en fait un outil pertinent en phytoremédiation.

20 Par ailleurs, les métaux lourds sont couramment utilisés en chimie organique comme catalyseurs indispensables à la réalisation de transformations chimiques qui nécessitent une énergie d'activation importante. Le rôle des catalyseurs est alors d'abaisser la barrière énergétique.

Leur mode de fonctionnement repose fréquemment sur leurs propriétés d'acide de
25 Lewis. Le chlorure de zinc fait partie des plus utilisés et est indispensable dans de nombreuses réactions industrielles et de laboratoire. Il est aussi fréquemment utilisé en chimie organique hétérocyclique pour catalyser de nombreuses substitutions électrophiles aromatiques.

Il est également un catalyseur de choix pour réaliser les hydrogénations d'alcools primaires avec le réactif de Lucas, les réactions d'acétalisation, d'aldolisation ou des réactions de cycloadditions de type Diels-Alder...

Les catalyseurs sont également très utiles en électrochimie analytique, électrometallurgie et extraction liquide-solide où les champs d'application sont nombreux et directement impliqués dans les différents domaines de la vie économique (batteries, piles et accumulateurs, détecteurs d'appareils spectroscopiques, métallurgie, soudures...)

Dans la demande internationale WO 2011/064462 et la demande WO 2011/064487 publiée le 3 juin 2011 est décrite et revendiquée l'invention du Professeur Grison et du Docteur Escarré relative à l'utilisation d'une plante calcinée ou d'une partie de plante calcinée ayant accumulé au moins un métal sous forme M(II) choisi notamment parmi le zinc (Zn), le nickel (Ni) ou le cuivre (Cu), pour la préparation d'une composition contenant au moins un catalyseur métallique dont le métal est l'un des susdits métaux sous forme M(II) provenant de ladite plante, ladite composition étant dépourvue de chlorophylle, et permettant la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit catalyseur.

En plus des espèces mentionnées ci-dessus (*Thlaspi caerulescens* maintenant appelée *Noccaea caerulescens* et *Anthyllis vulneraria*) la demande WO 2011/064487 décrit l'utilisation de nombreuses autres plantes métallophytes hyperaccumulatrices de métaux lourds pour la préparation de catalyseurs utilisables en chimie organique.

C'est ainsi que l'invention décrite dans WO 2011/064487 concerne l'utilisation d'une plante calcinée ou d'une partie de plante calcinée ayant accumulé au moins un métal sous forme M(II) choisi notamment parmi le zinc (Zn), le nickel (Ni) ou le cuivre (Cu) telle que définie ci-dessus, dans laquelle ladite plante est choisie notamment parmi la famille des Brassicaceae, notamment les espèces du genre *Thlaspi* en particulier *T. goesingense*, *T. tatrense*, *T. rotundifolium*, *T. praecox*, les espèces du genre *Arabidopsis*, en particulier *Arabidopsis hallerii*, et du genre *Alyssum*, en particulier *A. bertolonii*, *A. serpyllifolium*, des Fabaceae, des Sapotaceae, notamment les espèces *Sebertia acuminata*, *Planchonella oxyedra*, des Convolvulaceae, notamment les espèces *Ipomea alpina*, *Planchonella oxyedra*, des Rubiaceae, notamment les espèces *Psychotria*

douarrei, en particulier *P. costivenia*, *P. clementis*, *P. vanhermanii*, des Cunoniaceae, notamment les Geissois, des Scrophulariaceae, en particulier les espèces du genre *Bacopa*, notamment *Bacopa monnieri*, les algues, en particulier les algues rouges, notamment les rhodophytes, plus particulièrement *Rhodophyta bostrychia*, les algues
5 vertes ou les algues brunes.

De ce fait, les déchets végétaux sont directement valorisés et transformés en catalyseurs « verts » ou en réactifs non conventionnels.

Dans la demande de brevet français N° 12/52045 déposée le 6 mars 2012 et non encore publiée, Le Professeur Grison et les chercheurs Escande et Losfeld ont montré
10 que de façon inattendue certaines autres plantes qui appartiennent au genre *Sedum* ainsi qu'une plante différente, *Potentilla griffithi*, possèdent des propriétés métallophytes hyperaccumulatrices de métaux lourds différentes qui les rendent particulièrement intéressantes pour une utilisation dans la catalyse en chimie organique.

Les plantes du genre *Sedum* sont des plantes grasses qui appartiennent à la
15 famille des crassulacées, composée de plus de 400 espèces. Elles ont des aptitudes naturelles à se développer sur des sols pauvres, secs, en milieu ouvert et à des conditions difficiles. Leur système foliaire est charnu et leurs cultures aisées.

Parmi elles, trois espèces ont développé des propriétés inhabituelles d'extraction du zinc et du cadmium. *Sedum plumbizincicola* et *Sedum jinianum* possèdent en
20 particulier une capacité remarquable à extraire le zinc des sols pollués du sud et de l'est de la Chine. Elles possèdent un réel potentiel en phytoextraction et sont qualifiées de «plumbizincicolafor».

Les propriétés de ces plantes métallophytes hyperaccumulatrices de métaux lourds avaient déjà fait l'objet de plusieurs publications scientifique parmi lesquelles on
25 peut citer:

1- L.H. Wu, N. Li, Y.M. Luo, Phytoextraction of heavy metal contaminated soil by *Sedum plumbizincicola* under different agronomic strategies, in: Proc. 5th Int. Phytotech. Conf., Nanjing, China, 2008, pp. 49e50.

- 2- L.H. Wu, S.B. Zhou, D. Bi, X.H. Guo, W.H. Qin, H. Wang, G.J. Wang, Y.M. Luo, *Sedum plumbizincicola*, a new species of the Crassulaceae from Zhejiang, China. *Soils* 38 (2006) 632-633 (in Chinese).
- 5 3-Longhua Wu, Changyin Tan, Ling Liu, Ping Zhu, Chang Peng, Yongming Luo, Peter Christie. 2012. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manures. *Geoderma*, 173-174: 224-230
- 4-Ling Liu, Longhua Wu, Na Li, Yongming Luo, Siliang Li, Zhu Li, Cunliang Han, Yugen Jiang, Peter Christie. 2011. Rhizosphere concentrations of zinc and cadmium in a
10 metal contaminated soil after repeated phytoextraction by *Sedum plumbizincicola*. *International Journal of Phytoremediation*, 13(8): 750-764
- 5-Jinping Jiang, Longhua Wu, Na Li, Yongming Luo, Ling Liu, Qiguo Zhao, Lei Zhang, Peter Christie. 2010. Effects of multiple heavy metal contamination and repeated phytoextraction by *Sedum plumbizincicola* on soil microbial properties. *European*
15 *Journal of Soil Biology*, 46: 18-26
- 6- Ling Liu, Longhua Wu, Na Li, Cunliang Han, Zhu Li, JP Jiang, Yugen Jiang, XY Qiu, Yongming Luo, 2009. Effect of planting densities on yields and zinc and cadmium uptake by *Sedum plumbizincicola*. *Huan Jing Ke Xue*, 30 (11): 3422-67
- 7- Longhua Wu, Yongming Luo, Xuerong Xing and Peter Christie. 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil and associated
20 environmental risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 102(3): 307-318.

Cependant, l'application d'extraits de ces plantes comme catalyseurs n'avait jamais été décrite auparavant et fait l'objet de la demande brevet français N° 12/52045.

25 Les inventeurs de la présente demande ont maintenant découvert que la richesse du sol en espèces minérales telles que le manganèse, peut également être à l'origine de l'adaptation progressive de communautés végétales, qui deviennent tolérantes et hyperaccumulatrices d'éléments trace métallique, en particulier le Mn (II).

Des exemples de genres de plantes comportant des espèces hyperaccumulatrices de manganèse sont les suivants:

Alyxia, Azolla, Beauprea, Beaupreopsis, Bridelia, Crotalaria, Dicranopteris, Dipteris, Eugenia, Gleichenia, Gossia, Grevillea, Macadamia, Maytenus, Pinus, Spermacone, Stenocarpus, Viotia.

Ces espèces métallophytes sont ainsi capables de concentrer dans leur système foliaire jusqu'à 110 000 ppm de manganèse (en matière sèche). Leur aptitude à se développer sur de sites miniers érodés, appauvris en matière organique et exposés à la sécheresse, confère à ces plantes un grand intérêt pour la restauration écologique de sites meurtris par les exploitations minières intensives.

La culture de telles espèces, comme par exemple celles du genre *Grevillea*, présente un intérêt complémentaire à la restauration écologique. Elles sont à l'origine de nouveaux catalyseurs acides de Lewis et réactifs oxydants très performants, dont la réactivité peut être ajustée par le contrôle du degré d'oxydation du Mn et la composition du milieu. Dans un contexte de crise environnementale et de durcissement de la réglementation européenne de la chimie, la mise au point de nouveaux systèmes oxydants doux, efficaces et respectueux de l'environnement est une véritable opportunité.

Les traitements et préparations des catalyseurs et systèmes oxydants sont aisés, faciles à mettre en œuvre et respectent des contraintes vertes et écologiques.

La présente demande a donc pour premier objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia, Azolla, Beauprea, Beaupreopsis, Bridelia, Crotalaria, Dicranopteris, Dipteris, Eugenia, Gleichenia, Gossia, Grevillea, Helanthis, Macadamia, Maytenus, Pinus, Spermacone, Stenocarpus ou Viotia* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al), pour la préparation d'une composition contenant au moins un agent mono ou polymétallique dont le métal ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite composition étant pratiquement dépourvue de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent.

Comme indiqué ci-dessus, d'un point de vue synthétique, les entités réactives d'origine végétale issues des plantes accumulatrices de manganèse indiquées ci-dessus

permettent, contrairement aux plantes citées dans les demandes indiquées précédemment de réaliser toute une série de réactions d'oxydation douces et sont capables de se substituer avantageusement aux oxydants classiques de la chimie organique.

5 L'expression « pratiquement dépourvue de matière organique » signifie que les compositions de l'invention contiennent approximativement moins de 10%, de préférence moins de 5%, plus préférentiellement moins de 2% en poids de carbone. Dans un mode préféré d'exécution de la présente invention, les compositions contiennent moins de 0,2% et environ 0,1% de carbone.

10 Plus particulièrement, la présente demande a donc pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'Aluminium (Al) pour la préparation d'une composition contenant au moins un
15 agent mono ou polymétallique actif provenant de ladite plante, ladite composition ayant été préalablement filtrée et/ou purifiée sur résine et/ou oxydée et/ou fixée sur un support et/ou chélatée et/ou ayant subi une électrolyse après traitement acide pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent.

20 Plus particulièrement, la présente demande a donc pour objet l'utilisation d'une composition préparée par traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Virotia* ou *Grevillea* ayant
25 accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) et contenant au moins un agent mono ou polymétallique dont le métal ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite composition étant pratiquement dépourvue de matière organique,
30 pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.

Plus particulièrement, la présente demande a donc pour objet l'utilisation d'une composition préparée par traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Beauprea gracilis*, *Beauprea montana*, *Beaupreopsis paniculata*, *Garcinia amplexicaulis*, *Grevillea exul*, *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* *Grevillea gillivrayi*, *Grevillea meisneri*, *Maytenus fournieri drakeana*, *Maytenus fournieri fournieri*, *Spermacoce latifolia Aubl*, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum Spach*, *Macadamia neurophylla*, *Phytolacca Americana*, *Gossia bidwillii*, *Phytolacca acinosa Roxb*, *Viotia neurophylla*, *Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*, *Eleutherococcus sciadophylloides* (synonyme *Acanthopanax sciadophylloides*), *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Gossia bamagensis*, *Gossia fragrantissima*, *Gossia sankowsiorum*, *Gossia gonoclada*, *Maytenus cunninghamii*, *Chengiopanax sciadophylloide*, *Phytolacca americana*, *Austromyrtus bidwillii*, *Alyxia rubricaulis*, *Azolla caroliniana*, *Crotalaria semperflorens*, *Crotalaria clarkei*, *Dipteris conjugata*, *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Eugenia clusioides*, *Pinus sylvestris*, *Stenocarpus ndnei*, *Viotia neurophylla*, *Schima superba*, *Polygonum hydropiper*, *Spermacoce latifolia Aubl*, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum Spach*, ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) et contenant au moins un agent mono ou polymétallique dont le métal ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite composition étant dépourvue de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.

De manière plus particulière, la présente demande a donc pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi *Beauprea gracilis*, *Beauprea montana*, *Beaupreopsis paniculata*, *Garcinia amplexicaulis*, *Grevillea exul*, *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* *Grevillea gillivrayi*, *Grevillea meisneri*, *Maytenus fournieri drakeana*, *Maytenus fournieri fournieri*, *Spermacoce latifolia Aubl*, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum Spach*, *Macadamia neurophylla*, *Phytolacca Americana*, *Gossia bidwillii*, *Phytolacca acinosa*

- Roxb, *Viotia neurophylla*, *Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*, *Eleutherococcus sciadophylloides* (synonyme *Acanthopanax sciadophylloides*), *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Gossia bamagensis*, *Gossia fragrantissima*, *Gossia sankowsiorum*, *Gossia gonoclada*, *Maytenus cunninghamii*,
 5 *Chengiopanax sciadophylloides*, *Phytolacca americana*, *Austromyrtus bidwillii*, *Alyxia rubricaulia*, *Azolla caroliniana*, *Crotalaria semperflorens*, *Crotalaria clarkei*, *Dipteris conjugata*, *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Eugenia clusioides*, *Pinus sylvestris*, *Stenocarpus ndnei*, *Viotia neurophylla*, *Schima superba*, *Polygonum hydropiper*, *Spermacoce latifolia* Aubl, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia*
 10 *linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum* Spach et de préférence le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'Aluminium (Al) pour la préparation d'une composition contenant
 15 au moins un agent mono ou polymétallique actif provenant de ladite plante, ladite composition ayant été préalablement filtrée et/ou purifiée sur résine et/ou oxydée et/ou fixée sur un support et/ou chélatée et/ou une électrolyse après traitement acide pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.
- 20 Les plantes du genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* sont les plantes les plus abondantes pour l'accumulation du Manganèse (Mn)

Les extraits des plantes objet de la présente invention présentent une composition différente des mélanges de métaux par rapport aux extraits décrits dans la demande WO
 25 2011/064487 et dans la demande française N°12/52045 en ce qu'ils contiennent une grande quantité de Manganèse.

La présence de fer et d'aluminium se révèle aussi très bénéficiaire pour beaucoup de synthèses.

Il apparaît également que les différents métaux présents dans les mélanges non
 30 purifiés ou partiellement purifiés présentent entre eux une synergie polymétallique qui permet l'emploi de ces mélanges dans de nombreuses réactions.

Les propriétés des mélanges issus des plantes objet de la présente invention permettent de les utiliser comme catalyseurs très efficaces dans un très grand nombre de réactions, pour beaucoup non envisagées dans les demandes précédentes.

La présente invention a donc aussi pour objet l'utilisation telle que décrite ci-dessus dans laquelle l'agent mono ou polymétallique est un catalyseur comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (II) (Mn (II), ou le degré d'oxydation (III) (Mn (III) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).

La présente invention a également pour objet l'utilisation telle que décrite ci-dessus dans laquelle l'agent mono ou polymétallique est un réactif comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (III) (Mn (III), ou le degré d'oxydation (IV) (Mn (IV) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet l'utilisation telle que décrite ci-dessus, après traitement thermique suivie d'un traitement acide et éventuellement d'une oxydation et/ou d'une électrolyse d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray*, de préférence *Grevillea exul ssp. exul* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) choisis parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).

Il est bien entendu que les plantes ne peuvent accumuler que du Manganèse au degré d'oxydation (II) et que la présence de Mn aux degrés d'oxydation (III) ou (IV) résulte de réactions d'oxydations postérieures au traitement thermique des plantes ou d'une partie des plantes.

Dans les différentes modes d'utilisation décrits ci-dessus, la présente invention a spécialement pour objet l'utilisation dans laquelle le traitement acide est effectué de préférence par de l'acide chlorhydrique, en particulier HCl gazeux, HCl 1N à 12N, de

l'acide sulfurique, de l'acide acétique, de l'acide phosphorique, de l'acide trifluoroacétique, de l'acide trifluorométhanesulfonique, de l'acide nitrique, de l'acide perchlorique ou de l'acide para-toluène sulfonique,

5 Dans les différentes modes d'utilisation décrits ci-dessus, la présente invention a spécialement pour objet l'utilisation dans laquelle la composition est filtrée sur un solide minéral inerte tel que la célite et optionnellement ultérieurement purifiée sur résine échangeuse d'ions.

10 Dans les différentes modes d'utilisation décrits ci-dessus, la présente invention a spécialement pour objet l'utilisation dans laquelle la concentration en Mn dans les feuilles séchées de la plante *Grevillea exul ssp. exul de préférence* est comprise entre environ 15000 à environ 280000 mg/kg de poids sec de plante, la concentration en Fe (III) est comprise entre environ 2000 à environ 35000 mg/kg de poids sec de plante et la concentration en Al (III) est comprise entre environ 1500 à environ 80000 mg/kg de poids sec de plante.

15 La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition pratiquement dépourvue de matière organique et comprenant un agent métallique ou polymétallique comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (II) (Mn (II)), le degré d'oxydation (III) (Mn (III)) ou le degré d'oxydation (IV) (Mn (IV)) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd),
20 l'aluminium (Al) caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) Déshydratation de la biomasse d'une plante ou d'un extrait de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Helanthis*,
25 *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Viotia* ou *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* ayant accumulé du Manganèse (Mn), et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al),
30 b) Broyage de la biomasse sèche d'une plante ou d'un extrait de plante obtenue au stade a)

- c) Traitement thermique au four de préférence à une température inférieure à 500°C du mélange broyé et si désiré et de préférence,
- 5 d) Traitement des cendres obtenues au stade c) par un acide choisi de préférence parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique ou l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique ou l'acide para-toluène sulfonique, acide phosphorique, acide trifluoroacétique suivi si désiré d'une déshydratation de la solution ou suspension obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un résidu sec
- 10 Et solution ou suspension obtenue au stade d) qui, si désiré, est soumise
- e) lorsque le produit obtenu au stade d) est une suspension, à une étape d'élimination des matières insolubles par exemple par filtration sur un solide minéral inerte tel que la célite ou par centrifugation étape suivie si désiré d'une déshydratation de la solution obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un
- 15 résidu sec et/ou
- f) à une éventuelle purification totale ou partielle sur résines échangeuses d'ions suivie si désiré d'une déshydratation de la solution obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un résidu sec
- 20 g) et résidu sec obtenu au stade c), d), e) ou f) contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) que si désiré pour transformer le Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) l'on soumet
- 25 soit à l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que l'anhydride acétique
- soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air pour obtenir un complexe au degré d'oxydation (III)
- 30 et soumet le produit obtenu à une déshydratation de préférence sous pression réduite pour obtenir un résidu sec comprenant du manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) associé éventuellement à des sels tels que les chlorures, les sulfates ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi

notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al)

- h) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e) ou f) que si désiré l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- pour transformer le Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II)) en manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) et si désiré l'on soumet la suspension obtenue à un traitement acide puis à une déshydratation de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un réactif pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 comprenant du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al)
- i) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e) ou f) que si désiré l'on soumet à une électrolyse en milieu acide pour obtenir du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) sous forme de MnO_2 pratiquement dépourvu d'autres métaux
- j) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e), f), g) ou h) que si désiré l'on mélange ou traite en milieu acide avec un support choisi de préférence parmi la silice, la montmorillonite, l'acide polygalacturonique, du chitosan ou un mélange de ces produits pour obtenir un catalyseur supporté
- k) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e), f), g) ou h) que si désiré l'on fait réagir avec des ligands de préférence organiques sous l'action éventuelle de micro-ondes pour obtenir des agents chélatés, de préférence des catalyseurs chélatés par exemple avec des porphyrines.

Les produits obtenus au stade h) ainsi que les produits comportant du manganèse au degré d'oxydation (IV) obtenus selon les procédés de la présente invention sont pratiquement dépourvus de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 . Ceci signifie que les produits d'oxydation obtenus et qui sont soumis à la dismutation des Mn_3O_4 et Mn_2O_3 , en MnO_2 par retour à $\text{pH}=3$ comportent au total moins de 3% en poids des deux oxydes Mn_3O_4 et Mn_2O_3

Dans un mode préféré d'exécution des modes opératoires de préparation des catalyseurs, ceux-ci comprennent des étapes communes à toutes les préparations :

1. Déshydratation de la biomasse
2. Broyage des feuilles sèches en triant les tiges et impuretés

5 Les feuilles séchées subissent alors de préférence le traitement suivant, étant entendu que certaines étapes peuvent être omises ou effectuées dans un ordre différent :

3. Broyer sommairement les feuilles dans un mortier
4. Calciner les feuilles dans un four de manière à obtenir les cendres
5. Broyer dans un mortier les cendres pour obtenir une poudre fine.
- 10 6. Faire digérer par un acide
7. Filtration sur fritté recouvert de célite (pour éviter de le boucher) avec aspiration par une trompe à eau. Laver à l'acide
8. Évaporer la solution polymétallique au bec électrique dans un creuset en porcelaine sous hotte aspirante.
- 15 9. Récupérer la phase solide dans le creuset à l'aide d'une spatule et placer le catalyseur à l'étuve.

Le solide peut être utilisé brut ou purifié partiellement selon les objectifs recherchés.

20 Dans un procédé alternatif de préparation des cendres, la ou les étapes de déshydratation et/ou de broyage des feuilles peut être évité et on peut directement calciner les feuilles par le traitement entre 300 et 500°C.

On peut éventuellement utiliser directement les cendres si l'on souhaite catalyser une réaction en catalyse basique à l'aide d'oxydes métalliques.

25 Les conditions préférentielles d'exécution de ces étapes sont les suivantes :

La déshydratation de la biomasse est effectuée à l'étuve à une température d'environ 60° pendant 72h.

Le traitement thermique mentionné ci-dessus consiste à calciner la biomasse et spécialement les feuilles dans un four à une température entre 300 et 500°C de préférence 400° pendant environ 5h en opérant de préférence par paliers successifs.

La digestion acide ou traitement des cendres obtenues par exemple au stade d) du
5 procédé indiqué ci-dessus est effectuée par des acides en solutions tels que HCl, 1N à 12N, de l'HCl gazeux, de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, HNO₃, acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique ou TfOH), de l'acide para-toluène sulfonique, de l'acide perchlorique adaptées aux synthèses organiques envisagées. On introduit environ 15 à 20 ml d'acide dilué (1M) ou concentré (jusqu'à 12M) par gramme de cendre
10 dans le milieu réactionnel. Le mélange réactionnel est chauffé à environ 60°C sous agitation pendant au moins 2h.

La solution obtenue par exemple au stade d) du procédé indiqué ci-dessus est éventuellement filtrée sur célite ou silice. La filtration s'effectue sur fritté par exemple de porosité 4 recouvert d'environ 3 cm de célite (pour éviter de le boucher) avec aspiration
15 par une trompe à eau. La solution est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique concentré et éventuellement concentrée sous pression réduite ou lyophilisée.

Les purifications partielles optionnelles sont réalisées de préférence sur résines échangeuses d'ions (par exemple la *Dowex I*) mais on peut également opérer des précipitations sélectives ou utiliser des méthodes d'extraction liquide-liquide. Le but de
20 ces purifications est de se débarrasser des éléments cationiques d'origine physiologique comme Na(I), K(I), Mg(II) et Ca (II), ou des espèces hyperaccumulées dans les plantes, comme Cd, Pb, Tl, qui n'ont pas de réactivité intéressante et qui peuvent diminuer la réactivité du catalyseur.

Il apparaît cependant important de garder le polymétallisme des catalyseurs, même purifiés, comme le confirment les résultats de synthèse organique, où la présence
25 de différents métaux entraîne un effet de synergie très intéressant. L'utilisation des résines échangeuses d'ion est la méthode la plus adaptée pour les purifications.

Après passage sur les résines échangeuses d'ions, une précipitation sélective peut être envisagée.

Le procédé de purification sur résines échangeuses d'ions est effectué de préférence selon les conditions suivantes :

En milieu HCl 12M, on peut fixer Mn (II) sur l'échangeur d'anions. On sépare ainsi de K(I), Ca (II), Al (III), Mg (II), Ni (II).

5 L'élution en milieu HCl 8M puis 6M libère Mn(II).

Oxydation du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III)).

L'originalité du procédé est l'utilisation d'un oxydant naturel et utilisé dans des conditions douces et écologiques : le dioxygène. La réaction d'oxydoréduction devient possible si l'on se place à pH basique. En effet, les potentiels redox des couples mis en jeu baissent avec le pH, mais de façon non parallèle. A pH supérieur à 7, le potentiel redox du couple O_2/H_2O devient supérieur à celui du couple Mn (III)/ Mn (II).

La première étape du procédé est donc de se placer en milieu basique par addition de soude pour transformer M_xCl_y en $M_x(OH)_y$, et plus particulièrement $MnCl_2$ en Mn(OH)₂.

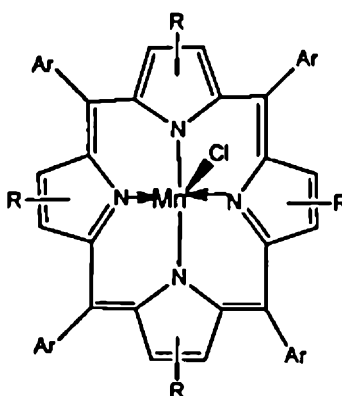
L'oxydation éventuelle du résidu sec obtenu après traitement acide et éventuelle filtration et/purification et contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) peut être donc effectuée par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- fournis de préférence par la soude puis à un traitement par un excès d'anhydride tel que l'anhydride acétique. Les produits sont obtenus sous forme d'acétates au degré d'oxydation (III) après environ 30 minutes de chauffage au reflux dans l'eau.

Une autre méthode pouvant être utilisée pour effectuer une oxydation éventuelle du résidu sec obtenu après traitement acide et éventuelle filtration et/purification et contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) consiste à faire agir le dioxygène de l'air sur un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II). Après action du dioxygène de l'air sur ce complexe, on obtient un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (III). Le complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) est obtenu par réaction du

pyrrole éventuellement substitué avec un résidu sec obtenu après traitement acide et éventuelle filtration et/purification et contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en présence d'un aldéhyde. On opère de préférence dans le chloroforme à température ambiante avec 4 équivalents d'aldéhyde acétique ou de benzaldéhyde et 4

5 équivalents de pyrrole.

On obtient alors par exemple un produit de formule



dans laquelle $R = H, COOEt, CH_2COOEt, CH_2CH_2COOEt, CH_3, CH=CH_2$ et Ar représente un radical aryle tel que phényle, p-chlorophényle, p-tolyle.

10

Préparation du réactif oxydant Mn (IV) :

L'oxydation éventuelle du résidu sec obtenu après traitement acide et éventuelle filtration et/purification et contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn (IV) peut être effectuée par action poussée

15 du dioxygène de l'air à pH basique de l'ordre de 8 en présence de soude en MnO_2 , Mn_3O_4 et Mn_2O_3 , suivie de la dismutation des deux derniers oxydes en MnO_2 par retour à pH=3 par addition d'acide chlorhydrique de l'ordre de 0,9 M.

La purification des sels de manganèse n'est pas nécessaire et la présence des dichlorures métalliques associés tels que $FeCl_3$ et $AlCl_3$ active MnO_2 dans les réactions

20 d'oxydation est favorable.

Après oxydation, la suspension solide est traitée par HCl concentré pour redissoudre les hydroxydes.

On recueille MnO_2 en présence d'autres halogénures métalliques dont $FeCl_3$.

L'oxydation par l'air est de l'ordre de 15 heures environ dans le cas de l'oxydation contrôlée du Mn (II) en Mn (IV) par le dioxygène de l'air. Elle est de l'ordre de 30 minutes dans le cas de l'oxydation contrôlée du Mn (II) en Mn (III).

5 Le résidu sec obtenu après traitement acide et éventuelle filtration et/purification et contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) peut être soumis à une électrolyse en milieu acide pour obtenir du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn (IV) sous forme de MnO₂ pratiquement dépourvu d'autres métaux. On obtient un oxydant classique de type MnO₂ pur.

10 L'électrolyse est réalisée par attaque acide de la biomasse dérivée de *Grevillea exul exul* préalablement traitée à 400°C, à l'aide d'acide sulfurique. L'électrolyse est réalisée directement en milieu sulfurique à l'aide d'électrodes de graphite. MnO₂ est directement récupéré sur l'électrode par simple grattage.

L'extrait minéral de plante ainsi obtenu peut alors être utilisé directement en catalyse non supportée ou déposé sur un support pour utilisation en catalyse supportée
15 (toutes les autres applications), en fonction des besoins en synthèse organique.

Catalyse non supportée :

Pour les réactions en phase homogène, les catalyseurs sont soit utilisés au degré d'oxydation existant lors de la phytoextraction, soit comme co-catalyseurs soit sous forme oxydée.

20 Comme indiqué ci-dessus, la solution est concentrée sous pression réduite et le résidu à sec est ensuite stocké sous atmosphère protectrice afin d'éviter l'hydratation, voir l'hydrolyse, des acides de Lewis présents. Le catalyseur peut être stocké pendant plusieurs semaines sans dégradation avant utilisation.

Catalyse supportée :

25 Le dépôt sur support peut être réalisé selon différentes conditions sur un même support ou sur des supports différents.

Pour l'utilisation des catalyseurs objets de la présente invention en catalyse supportée, on peut utiliser des supports minéraux ou organiques. Parmi les supports minéraux on peut citer les aluminosilicates comme par exemple les zéolites, la silice

SiO₂, la montmorillonite l'alumine Al₂O₃, le carbone, les oxydes métalliques. On peut également utiliser les mélanges des supports précités ainsi que les déchets miniers tels que les aluminosilicates chargés en oxydes métalliques.

Parmi les supports organiques, on peut citer ou les résines polymériques synthétiques et les polymères organiques chiraux d'origine naturelle tels que la cellulose, l'hémicellulose, l'alginate, les acides tannique, polygalacturonique, tartrique, mandélique, quinique ou le chitosan.

Selon le support employé, on peut préparer des catalyseurs acides de Lewis, des catalyseurs mixtes acides de Lewis-acides de Brønsted, des catalyseurs de réduction et d'élongation du squelette carboné.

Les réactions qui sont de préférence exécutées par catalyse supportée sont les réactions de substitution électrophiles aromatiques, les protections et déprotections des fonctions, les réarrangements, les transpositions, les réactions d'aldolisation et apparentées, les réactions de déshydratation, les transfonctionnalisations, les constructions d'hétérocycles, les réactions multi-composantes, les dépolymérisations, les oxydoréductions.

On peut préparer un catalyseur supporté sur une zéolite telle que la montmorillonite K10 à partir par exemple d'un extrait non purifié de plante de préférence *Grevillea exul ssp. exul*

Dans un mode d'exécution préféré, un extrait brut de plante, de préférence *Grevillea exul ssp. exul* est introduit dans un creuset émaillé chauffé au préalable à environ 150°C et la Montmorillonite est ensuite introduite et broyée jusqu'à obtention d'un solide homogène. Le mélange est ensuite chauffé pendant environ 10 minutes supplémentaires avant utilisation en synthèse organique.

On peut remplacer l'argile par la silice, et utiliser le même procédé de préparation.

On peut préparer également un catalyseur acide de Lewis/Bronsted supporté sur une zéolite telle que la montmorillonite K10 à partir par exemple d'un extrait non purifié de plante, de préférence *Grevillea exul ssp. exul*

Dans un mode d'exécution préféré, un mélange de catalyseur brut, dérivé de préférence de *Grevillea exul ssp. exul* (teneur en Mn : 58983 ppm) de montmorillonite K10 et d'acide chlorhydrique 5 M est chauffé à environ 70°C, sous agitation.

5 Au terme d'environ 3 heures d'agitation à 70°C, le chauffage est augmenté pour évaporer le milieu. Le solide obtenu est stocké à l'étuve (environ 80°C- 100°C pendant une à deux heures) pour achever sa déshydratation et il est broyé finement au mortier. La teneur finale en Mn du catalyseur est d'environ 60000 ppm.

On peut préparer également un catalyseur acide de Lewis/Bronsted supporté sur silice à partir par exemple d'un extrait non purifié de plante, de préférence *Grevillea exul*
10 *ssp. exul*

Dans un mode d'exécution préféré un mélange de catalyseur dérivé de préférence de *Grevillea exul ssp. exul* (teneur en Mn : 58983 ppm) de la silice (35-70 µm) et de l'acide chlorhydrique 5 M est chauffé à environ 70°C, sous agitation.

On opère comme précédemment pour évaporer le milieu in situ (sous hotte, en
15 une à deux heures en général ou on distille le milieu au moyen d'un montage à distiller classique avec un piège à HCl, ce qui réduit/évite les rejets d'acide dans l'environnement.

La teneur finale en Mn du catalyseur est d'environ 60000 ppm.

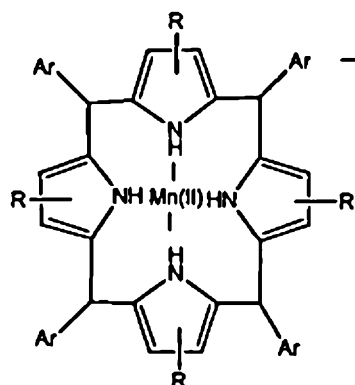
On peut préparer également un catalyseur supporté sur un support mixte SiO₂/acide polygalacturonique à partir par exemple d'un extrait non purifié de plante, de
20 préférence *Grevillea exul ssp. exul*

La solution catalytique obtenue après attaque acide est ramenée à pH =2 avec de la soude 2M. La silice et l'acide polygalacturonique préalablement cobroyés (le rapport massique peut varier de 10/1 à 2/1), sont ajoutés sous forme solide ; le mélange est agité 30 minutes à température ambiante, puis lyophilisé ; le solide obtenu est utilisé
25 directement en synthèse organique.

On peut en utilisant le même procédé remplacer l'acide polygalacturonique par du chitosan.

Dans la présente demande, les expressions catalyse homogène et catalyse non supportée doivent être considérées comme ayant la même signification. Il en est de même des expressions : catalyse hétérogène et catalyse supportée.

Un exemple de préparation de préparation d'agents chélatés est donné ci-dessous dans la partie expérimentale par la préparation de ligands entre le manganèse (II) et les porphyrines. Un exemple donné ci-après est le produit de formule :



Ce produit peut être obtenu sous atmosphère inerte (azote ou argon) car il est oxydable en Mn(III) par le dioxygène de l'air.

La présente invention a notamment pour objet un procédé de préparation d'une composition pratiquement dépourvue de matière organique et comprenant un agent métallique comprenant du Manganèse (Mn), ayant le degré d'oxydation (II), (III) ou (IV), et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'Aluminium (Al) caractérisé en ce que le procédé est mis en œuvre à partir d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray*, de préférence *Grevillea exul ssp. Exul*.

La présente demande a également pour objet l'utilisation de catalyseurs comprenant du Mn (II) obtenus à partir d'extraits de plantes métalphytes hyperaccumulatrices de Mn appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea Helanthius*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Virotia* pour la mise en œuvre de réactions organiques, notamment la

construction d'hétérocycles, la protection de dérivés carbonylés, de préférence des aldéhydes et les substitutions électrophiles aromatiques, de préférence la construction de porphyrines,

- *Construction d'hétérocycles*

5 La réactivité du système polymétallique et concentré en MnCl_2 peut être illustrée par la construction d'hétérocycles. Sans vouloir être limité par aucune explication mécanistique, le déposant considère que selon la théorie HSAB (concept acide-base de Pearson), MnCl_2 est un acide de Lewis dur, capable de remplacer avantageusement AlCl_3 , FeCl_3 et BF_3 dans un certain nombre de réactions multicomposantes telles que la
10 réaction de Biginelli.

Cependant son utilisation reste limitée par une faible réactivité. La présence d'autres cations di et trivalents exalte la réactivité classique de MnCl_2 et lui confère un intérêt dans la préparation de structures hétérocycliques. Un exemple de préparation de pyrimidones indiqué ci-après dans la partie expérimentale illustre les propriétés acides de
15 Lewis du catalyseur polymétallique dérivé de *Grevillea*.

- *Protection de dérivés carbonylés*

Les propriétés acides de Lewis douces des catalyseurs verts dérivé de *Grevillea* sont également illustrées à travers une réaction de type acétalisation-élimination par exemple sur le citronellal catalysée par le système catalytique objet de la présente
20 invention.

La réaction est spécifique de ce système catalytique végétal. La même réaction catalysée par une entité dérivée d'une plante hyperaccumulatrice de Zn (II) telles que celles décrites dans la demande de brevet français N° 12/52045 donne spontanément une ène-réaction.

25 - *Substitutions électrophiles aromatiques (SEAr)*

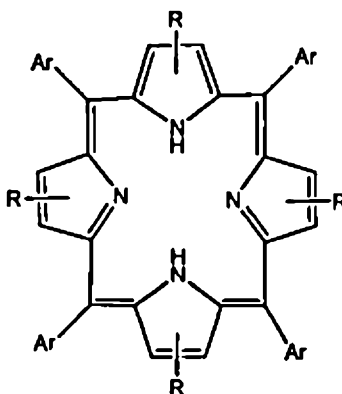
Les catalyseurs acides de Lewis objets de la présente invention notamment lorsqu'ils sont supportés par exemple sur de la montmorillonite possèdent une activité très intéressante dans les réactions de substitutions électrophiles aromatiques de type Friedel Craft alkylant et acylant.

Ces résultats sont inattendus, car très peu d'exemples de SEAr sont connus avec le dichlorure de manganèse : Mn (II).

Les catalyseurs acides de Lewis objets de la présente invention sont très utiles dans les réactions de substitution électrophiles qui engagent des substrats aromatiques fragiles. Ainsi, ils sont capables de catalyser la réaction du pyrrole avec un aldéhyde
5 aromatique pour former des méso-tétraarylporphyrines métallées ou non.

Ce procédé est unique et remplace avantageusement les procédés de Rothemund, Adler et Lindsey. Il constitue une avancée importante dans la synthèse de porphyrines libres et métallées, dont l'intérêt est croissant dans la recherche de thérapies douces
10 anticancéreuses. Leur propriété naturelle de photo-sensibilisateurs nourrit actuellement de nombreux espoirs en photothérapie dynamique.

On peut ainsi préparer des méso-tétraphénylporphyrines de formule :



dans laquelle R = H, COOEt, CH₂COOEt, CH₂CH₂COOEt, CH₃, CH=CH₂, et Ar
15 représente un radical aryle tel que phényle, p-chlorophényle, p-tolyle.

Et représente un éthyle.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une des compositions contenant au moins un catalyseur métallique ou de préférence polymétallique telle que décrite ci-dessus dans la mise en œuvre des réactions de synthèse organique de
20 transformations fonctionnelles par catalyse acide de Lewis choisies parmi les réactions de substitution électrophile aromatique, la construction d'hétérocycles, la préparation et la protection de dérivés carbonylés, les oxydations radicalaires, les époxydations, les oxydations d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou

carbocyclique ou d'une double liaison, la coupures oxydantes de polyols, l'oxydation de benzamines, la déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et/ou conjugués comportant éventuellement un hétéroatome, l'halogénéation directe de composés énolisables, la réaction de Hantzsch en catalyse acide de Lewis entre un
5 aldéhyde, un composé bêta-dicarbonylé et une source d'ammonium conduisant à la formation de dihydropyridines (DHP).

Il est à noter que les réactions de coupures oxydantes de polyols et de déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés sont particulièrement importantes et inattendues.

10

La présente invention a également pour objet l'utilisation de catalyseurs comprenant du Mn (III) pouvant être obtenus à partir d'extraits de plantes métallobytophytes hyperaccumulatrices de Mn

soit par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement
15 par un anhydride tel que l'anhydride acétique

soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air, en présence éventuellement d'un ou plusieurs co-oxydants telle que l'eau oxygénée,
20 l'hypochlorite de sodium, le peroxyde de ter-butyle ou l'hypoiodite de phényle ioxygène, pour la mise en œuvre de réactions organiques, notamment les oxydations radicalaires ou l'oxydation d'alcènes, notamment l'époxydation d'alcènes.

Les oxydants radicalaires de degré d'oxydation (III) obtenus par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que
25 l'anhydride acétique sont très intéressants en synthèse organique car ils évitent la préparation de dérivés halogénés et l'utilisation de dérivés toxiques tels que les hydrures de trialkyl étain.

D'un point de vue mécanistique le réactif comportant du Mn (III) permet de générer *in situ* un radical carboné en alpha d'un groupe attracteur, qui est ensuite piégé
30 dans une réaction d'addition intra ou intermoléculaire. Ce principe est illustré par la réaction de l'acétoacétate d'éthyle sur le styrène. La présence notamment de Cu(II) et de Fe (III) accélère favorablement la dernière étape.

Le principe de la réaction utilisant les oxydants radicalaires de degré d'oxydation (III) obtenus par action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air, est celui de l'oxydation biomimétique où la porphyrine reproduit l'activité oxydante des cytochromes P-450.

L'attrait et l'originalité du système est de pouvoir utiliser un système catalytique basé sur une composition mixte majoritairement composée de porphyrine-Mn(III) / porphyrine-Fe(III), systèmes oxydants les plus efficaces. Le principe repose sur l'utilisation de la composition naturelle des plantes hyperaccumulatrices en Mn décrit dans le procédé indiqué ci-dessus.

Ces catalyseurs biomimétiques et biosourcés peuvent être associés à de nombreux oxydants possibles (ClO^- , PhIO , $t\text{-BuOOH}$, HOOH , ...).

Les oléfines à époxyder sont principalement des dérivés vinyliques conjugués à un cycle aromatique où le noyau peut être mono ou disubstitué.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de catalyseurs comprenant du Mn (III) pouvant être obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes hyperaccumulatrices de Mn

soit par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que l'anhydride acétique

soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air, en présence éventuellement d'un ou plusieurs co-oxydants telle que l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium, le peroxyde de ter-butyle ou l'hypoiodite de phényle ioxygène, caractérisée en ce que l'on fait agir le catalyseur de préférence sous forme d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (III) sur l'isoeugénol ou l'acide férulique de préférence dans l'acétonitrile pour obtenir la vanilline.

Un exemple d'une telle préparation utilisant complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (III) est donné ci-après dans la partie expérimentale.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de catalyseurs comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 , de préférence comportant moins de 3% de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 et pouvant être obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes hyperaccumulatrices de Mn par l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis à une déshydratation de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un réactif comprenant du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn (IV) éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) pour la mise en œuvre de réactions organiques, notamment :

- A- les oxydations d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou carbocyclique ou d'une double liaison,
 - B- les coupures oxydantes de polyols,
 - 15 C- l'oxydation de benzamines,
 - D- la déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et/ou conjugués comportant éventuellement un hétéroatome,
 - E- l'halogénéation directe de composés énoles.
- 20 A- oxydations d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou carbocyclique ou d'une double liaison

Les réactions d'oxydation d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou carbocyclique ou d'une double liaison peuvent être illustrées par l'oxydation totale de l'alcool benzylique en benzaldéhyde. Un exemple d'une telle préparation est donné dans la partie expérimentale. Il est à noter que, dans les mêmes conditions, le MnO_2 commercial ne conduit qu'à des traces d'aldéhyde ! Un mélange reconstitué de MnO_2 et Fe(III) ne conduit qu'à 20% d'oxydation dans les mêmes conditions.

Cet exemple illustre l'intérêt d'utiliser des espèces hyperaccumulatrices de Mn (II) en remplacement de MnO_2 commercial, dont la réactivité est très moyenne et finalement sous-exploitée. Dans le cas du système végétal, la composition originale et polymétallique du milieu permet d'exalter le pouvoir oxydant du Mn (IV) tout en
5 contrôlant la réaction jusqu'au stade aldéhydique intermédiaire.

Dans cette optique, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'un réactif comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 [% age à préciser] et éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le
10 magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) pouvant être obtenu à partir d'extraits d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis par une
15 déshydratation de préférence sous pression réduite caractérisée en ce l'on fait agir le réactif sur le (3-méthoxy 4-hydroxy) benzène méthanol de préférence dans l'acétate d'éthyle au reflux pour obtenir la vanilline.

L'oxydation du (3-méthoxy 4-hydroxy) benzène méthanol, ou alcool vanillique est également très efficace avec le réactif de degré d'oxydation (IV) : Mn (IV). Elle
20 conduit directement à la vanilline selon un procédé vert remarquable de simplicité et d'efficacité. Ce produit possède l'arôme le plus recherché au monde. La synthèse est totalement biosourcée :

- l'alcool précurseur est une substance naturelle présente et abondante dans un certain nombre d'espèces végétales, telles que *Cotinus coggygria*,
- 25 - l'oxydant est d'origine totalement naturelle, puisque préparé à partir d'extrait de plante. La vanilline ainsi synthétisée peut être qualifiée de vanilline à l'arôme naturel.

Un exemple d'une telle préparation est donné ci-après dans la partie expérimentale.

Cette réaction d'oxydation est facilement transposable à l'oxydation contrôlée des alcools allyliques dans des conditions similaires.

Cette possibilité est illustrée avec l'exemple du géraniol qui conduit au citral A (ou géraniol) recherché dans l'industrie agroalimentaire pour son odeur de citron.

5 Dans cette optique, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'un réactif comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 [% age à préciser] et éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium
10 (Cd), l'aluminium (Al) pouvant être obtenu à partir d'extraits d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis par une déshydratation de préférence sous pression réduite caractérisée en ce l'on fait agir le
15 réactif sur le géraniol pour obtenir le géraniol.

Un exemple d'une telle préparation est donné ci-après dans la partie expérimentale.

B- Coupures oxydantes de polyols,

La réaction d'oxydation d'une grande importance pratique, est également possible
20 sur des alcools secondaires de type benzylique ; la présence du système polyol conduit à une coupure oxydante rarement décrite avec le dioxyde de manganèse classique.

Cette réaction est à remarquer et elle est d'une très grande réactivité, ainsi elle est totale après 5h d'agitation dans le dichlorométhane à température ambiante, sans dégradation et sans réaction concurrente. Elle permet donc de remplacer des réactifs
25 oxydants très agressifs ou hautement toxiques ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ou $Pb(OAc)_4$). Ce résultat montre clairement l'avantage d'utiliser un système oxydant polymétallique issu de plantes hyperaccumulatrices de manganèse.

Un exemple d'une telle préparation est donné ci-après dans la partie expérimentale.

C- Oxydation de benzamines : *Oxydation de l'aniline* :

L'oxydation de l'aniline est une réaction *d'un grand intérêt industriel* mais qui est délicate et rarement univoque. Pourtant, elle peut conduire à l'azobenzène, un composé photosensible très utile. Cette réaction fait toujours l'objet de recherches destinées à améliorer sa préparation. La méthode la plus courante repose sur la réduction du nitrobenzène en milieu basique et peut conduire à de nombreux produits secondaires tels que nitrosobenzène, 1,2-diphénylhydrazine 1,2-diphenyl 1-oxide diazène et N-phényl 1,4-benzène diamine.

Un exemple d'une telle préparation qui est donné ci-après dans la partie expérimentale montre que le système oxydant GER-Mn (IV) permet une oxydation contrôlée en un produit unique l'azobenzène (E/Z : 6/1), sans formation de produits secondaires et directement à partir de l'aniline.

D- déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et/ou conjugués comportant éventuellement un hétéroatome,

Cette utilisation intéressante et d'une grande importance pratique du système oxydant Mn (IV) généré à partir des métallophytes permet la déshydrogénation d'hétérocycles conduisant à la synthèse de structures aromatiques.

Un premier exemple qui illustre cette possibilité est donné ci-après dans la partie expérimentale.

Un autre exemple est la déshydrogénation d'un terpène cyclique naturel, l' α -terpinène, en dérivé aromatique, le *para*-méthyl cumène, une molécule plate-forme de l'industrie chimique est également donné ci-après dans la partie expérimentale.

E- halogénéation directe de composés énolisables.

Un des grands atouts du système oxydant dérivé de *Grevillea* et comportant du Mn (IV) est de générer une entité oxydante en présence d'acides de Lewis en mélange. Cette composition minérale très particulière permet de réaliser des transformations successives *in situ*. Un exemple est l'iodation de composés carbonylés par simple addition d'iodure alcalin dans le milieu :

Le principe de la réaction repose sur :

- L'oxydation de l'iodure en diiode par MnO_2 issu de GEE-Mn (IV) ;
- L'énolisation du composé carbonyle par les dihalogénures présents ;
- L'iodation directe de l'énol ainsi formé.

Toutes ces étapes se font successivement, *in situ*, dans un seul réacteur à partir de
5 la forme naturellement disponible d'iode, les iodures.

Des exemples de l'iodation de l'acétoacétate d'éthyle et de la cyclohexanone sont
donnés ci-après dans la partie expérimentale.

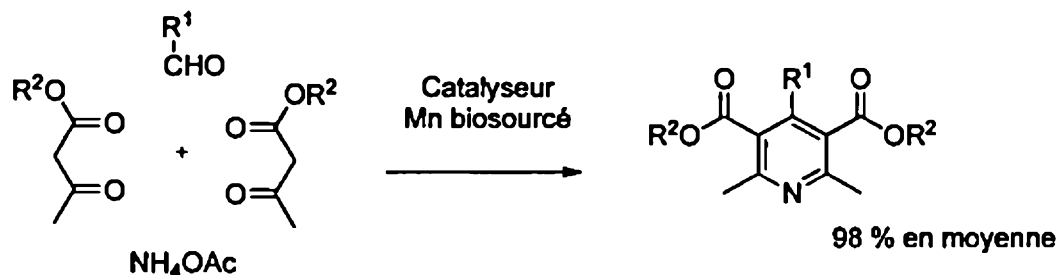
Les résultats obtenus sont remarquables et constituent une nouvelle méthode verte
permettant l'iodation facile de dérivés carbonyles habituellement peu réactifs. Elle évite
10 l'utilisation de réactifs dangereux et / ou toxiques (oxone, chlorure mercurique) et de
diiode.

F- Synthèse de pyridines par réaction de Hantzsch-oxydation *in situ*

La réaction de Hantzsch impliquant un aldéhyde, un composé bêta-dicarbonylé et
une source d'ammonium conduit à la formation de dihydropyridines (DHP), en catalyse
15 acide de Lewis. Selon les modes opératoires classiques, les DHP obtenues peuvent être
oxydées en pyridines, au moyen d'agents oxydants tels que KMnO_4 , MnO_2 , HNO_3 . Les
catalyseurs à base de manganèse se sont avérés catalyser très efficacement les deux
réactions, en un seul pot, grâce à la présence de traces de Mn^{IV} (au caractère oxydant) au
sein du catalyseur, essentiellement constitué de Mn^{II} , qui catalyse la formation de DHP
20 grâce à son caractère acide de Lewis. L'utilisation du catalyseur à base de manganèse
biosourcé présente donc des avantages certains en terme d'efficacité catalytique, de
manipulation, de réduction du nombre d'étapes et de réactifs utilisés. Enfin, l'utilisation
d'agents oxydants agressifs et polluants est évitée.

Les conditions de réaction mises au point sont parfaitement compatibles avec les
25 principes de la chimie verte, puisque la réaction est totale en 5 minutes sous irradiation
microonde, en phase solide, sans utilisation de solvant organique.

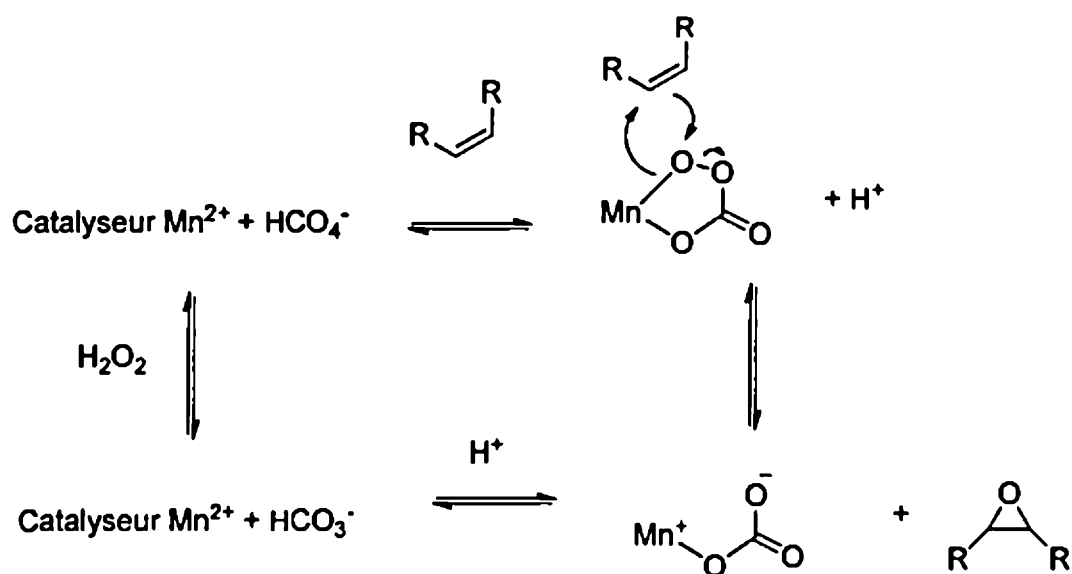
Le schéma réactionnel est indiqué ci-dessous :



Des exemples de réactions de Hantzsch sont donnés ci-après dans la partie expérimentale.

5 G- Epoxydation d'alcènes

Il est possible d'obtenir sélectivement l'époxyde issu de l'alcène de départ. La réaction repose sur la formation de peroxymonocarbonate coordonné au Mn^{II} du catalyseur, l'espèce active étant produite à partir d'hydrogénocarbonate de sodium et d'eau oxygénée, réactifs choisis pour leur innocuité et leur faible impact environnemental. La réaction conduit à d'excellents rendements d'époxydation, parfois supérieurs à ceux indiqués dans la littérature pour des systèmes catalytiques proches, en 4 h à 0°C . Les alcènes, aussi bien enrichis qu'appauvris sont actifs dans cette réaction (bien que les rendements soient plus faibles avec les alcènes appauvris).

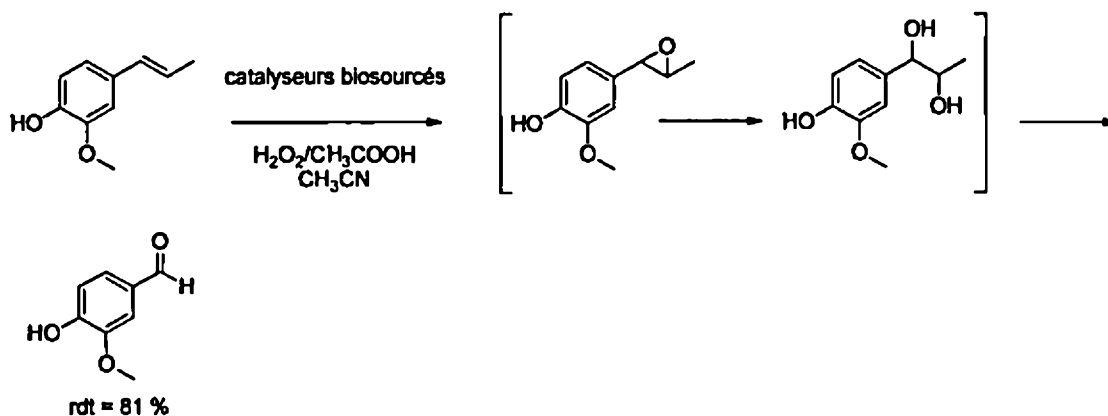


Des exemples de réalisations de cette réaction sont donnés ci-après dans la partie expérimentale.

H - Synthèse de la vanilline

Une nouvelle synthèse très compétitive de la vanilline a été développée, grâce à la présence de plusieurs degrés d'oxydation du Mn au sein du catalyseur, chacun d'entre eux étant impliqué dans une étape particulière de la transformation. Alors que les synthèses classiques de vanilline à partir d'isoeugénol nécessitent la protection du phénol, la coupure oxydante de l'alcène puis la déprotection du phénol, le catalyseur Mn biosourcé permet le passage direct de l'isoeugénol à la vanilline, en un seul pot, sans étapes de protection/déprotection. La réaction a lieu à température ambiante et conduit à un rendement élevé (81 %) de vanilline.

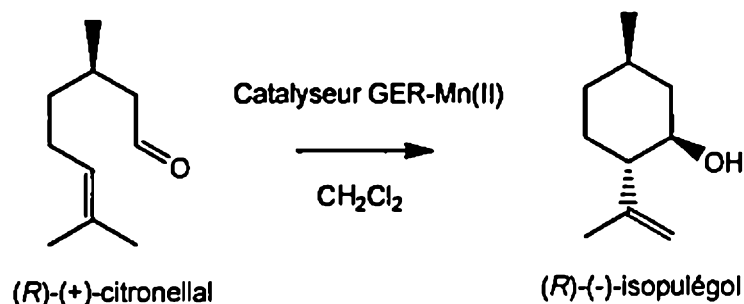
- 10 Cet exemple est typique des possibilités synthétiques de la méthode : en milieu acide, l'époxyde est ouvert en diol, qui est à son tour soumis à une coupure oxydante in situ. En milieu basique doux, l'époxyde est isolé.



- 15 Un exemple de préparation est donné ci-après dans la partie expérimentale.

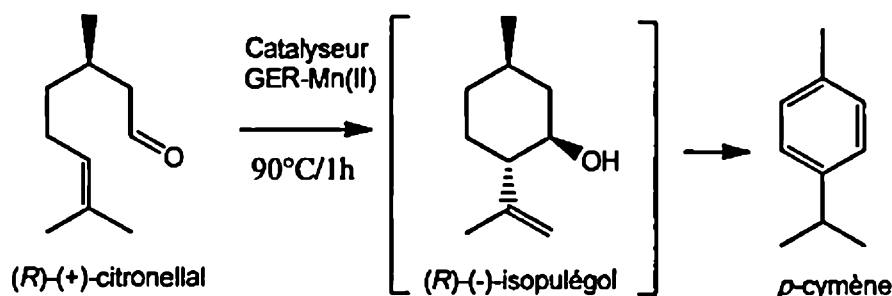
I - Ene-réactions

Exemple :



Commentaires : réaction industrielle, non supportée, et nécessitant la préparation délicate de ZnBr_2 et ZnI_2

GER : *Grevillea exul rubiginosa*



5 Cette possibilité est spécifique des catalyseurs Mn.

Cette évolution de l'isopulégol lors de sa formation est inhabituelle. Ce résultat est dû à la présence de traces de Mn(IV) au sein des catalyseurs dérivés de *Grevillea exul rubiginosa* qui permet d'enchaîner carbonyl-ène réaction, deshydratation et aromatisation. Il peut être exploité pour la synthèse directe du p-cymène qui est utilisé en

10 parfumerie, cosmétique, pharmacie (agent expectorant et antitussif) et en catalyse organométallique.

Un exemple de cette préparation est donné ci-après dans la partie expérimentale.

Dans la description de la demande indiquée ci-dessus et dans ce qui suit y compris les revendications, l'expression « composition contenant un catalyseur » ou

15 « composition contenant au moins un catalyseur » peut être remplacée par « catalyseur ».

La présente demande a ainsi pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*,
5 *Stenocarpus*, *Viotia* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al),

pour la préparation d'une composition contenant au moins un catalyseur métallique, dont le métal est l'un des susdits métaux provenant de ladite plante, ladite
10 composition étant pratiquement dépourvue de chlorophylle ou de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit catalyseur.

La présente demande a ainsi pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*,
15 *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Viotia* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al), pour la
20 préparation d'une composition contenant au moins un catalyseur métallique, dont le métal est l'un des susdits métaux provenant de ladite plante, ladite composition étant pratiquement dépourvue de chlorophylle, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit catalyseur.

La présente demande a ainsi pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*,
25 *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Viotia* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al), pour la
30 préparation d'une composition contenant au moins un catalyseur métallique, dont le métal est l'un des susdits métaux sous forme Mn(II) provenant de ladite plante, ladite

composition étant dépourvue de chlorophylle ou de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit catalyseur.

La présente demande a également pour objet une composition dépourvue de matière organique et notamment de chlorophylle contenant au moins du Mn comme catalyseur sous forme de chlorure ou sulfate, et des fragments cellulotiques de dégradation tels que du cellobiose et/ou du glucose, et/ou des produits de dégradation du glucose tels que le 5-hydroxyméthylfurfural et de l'acide formique et moins d'environ 2%, notamment moins d'environ 0,2% en poids de C, en particulier environ 0,14%.

Dans la présente demande, l'expression dépourvue de matière organique signifie que les compositions objet de l'invention satisfont aux critères indiqués ci-dessus.

La présente demande a également pour objet les compositions telle qu'obtenues par mise en œuvre des différents procédés décrits ci-dessus.

La présente demande a également pour objet l'utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Viotia* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisis notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al), pour la préparation d'un catalyseur métallique, dont le métal est l'un des susdits métaux provenant de ladite plante, ledit catalyseur étant dépourvu de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit catalyseur.

Comme décrit ci-après dans la partie expérimentale, la teneur en Manganèse des compositions de l'invention peut être comprise entre 15.000 et 270.000 ppm.

Dans les tableaux figurant dans la présente demande, les valeurs sont indiquées en ppm sauf indication contraire.

EXEMPLES

Les procédés décrits dans la demande internationale WO 2011/064462 et la demande WO 2011/064487 peuvent également pour autant que de besoin être utilisés

pour la préparation et l'utilisation des plantes et des extraits de plantes décrits dans la présente demande.

Exemple 1 : Modes opératoires de préparation des catalyseurs :

Etapas communes à toutes les préparations :

- 5 1. Déshydratation de la biomasse – étuve à 60°C – 1 à 2 jours, jusqu'à 72 heures (on contrôle l'avancée de la déshydratation par pesée jusqu'à ce que la masse soit stabilisée)
2. Broyage des feuilles sèches de préférence en triant les tiges et impuretés

Les feuilles séchées subissent alors le traitement suivant :

- 10 3. Broyer sommairement les feuilles dans un mortier
4. Calciner les feuilles dans un four à 400°C avec une température maximale de 500°C (programme par palier successifs) pendant 5h.
5. Broyer dans un mortier les cendres pour obtenir une poudre fine.
- 15 6. Faire digérer par HCl 12M sous agitation magnétique pendant environ 12h à 60°C.
7. Filtration sur fritté de porosité 4 recouvert de 3 cm de célite (pour éviter de le boucher) avec aspiration par une trompe à eau. Laver à l'acide chlorhydrique concentré.
8. Évaporer (ou distiller) la solution polymétallique au bec électrique dans
- 20 un creuset en porcelaine sous hotte aspirante.
9. Récupérer la phase solide dans le creuset à l'aide d'une spatule et placer le catalyseur à l'étuve (stockage à 90°C).

25 Le solide peut être utilisé brut ou purifié partiellement selon les objectifs recherchés.

Exemple 1.1: déshydratation de la biomasse entre 300 et 500°C

1Kg de feuilles de *Grevillea exul ssp. exul* traités à 400° pendant 5h donne environ 150 g de cendres.

A ce stade, on peut éventuellement utiliser directement les cendres si l'on souhaite catalyser une réaction en catalyse basique à l'aide d'oxydes métalliques.

Dans tous les autres cas, les cendres sont traitées par des acides en solutions (par exemple HCl, HNO₃, acide trifluorométhanesulfonique) adaptées aux synthèses organiques envisagées.

1. On introduit 15mL d'acide, par exemple de l'acide chlorhydrique 1-12 M par g de cendre dans le milieu réactionnel.

2. Le mélange réactionnel est chauffé vers 60°C sous agitation pendant au moins 2h.

10 3. La solution obtenue est filtrée sur célite ou silice.

Exemple 1.2: purification par utilisation d'une résine Dowex 1 :

Ce protocole pour la purification des catalyseurs au manganèse est basé sur l'utilisation d'une résine telle que la *Dowex 1*. En milieu HCl 12M, on peut fixer Mn (II) sur l'échangeur d'anions. On sépare ainsi de K(I), Ca (II), Al (III), Mg (II), Ni (II).
15 L'élution en milieu HCl 8M puis 6M libère Mn(II).

Protocole :

– Faire gonfler 20g de résine polystyrène-di vinylbenzène Dowex-1 pendant 24h dans HCl 12M. Dans une colonne échangeuse d'ions de 20 cm de haut et de 0.03 cm² verser 20 g de résine dans la colonne. Laver cette colonne juste avant usage
20 par de l'acide chlorhydrique concentré (12M).

- Verser une solution en milieu acide chlorhydrique 12M, contenant au plus 500 mg des éléments à séparer, sur la colonne. Éluer ensuite Mn (II) par 100ml d'acide chlorhydrique 8M puis par 100ml d'acide chlorhydrique 6M (vitesse : environ 0.5 cm/min (soit pendant 40min). Rassembler les différents éluant
25 d'intérêt et les évaporer afin d'obtenir le catalyseur solide. À stocker dans un endroit sec (étuve à 90°C).

Le tableau 1 ci-dessous montre la composition du résidu solide avant et après la purification par résine échangeuse d'ions, analysé par ICP MS (Inductively Coupled

Plasma Mass Spectroscopy). La résine est très sélective pour le manganèse. Le catalyseur purifié est moins appauvri en Fe, Al et Zn que pour les résines de type IRA 400.

Le résidu solide obtenu est conservé sous azote.

5 Tableau 1. Exemples de composition minérale établie par ICP MS de trois espèces du genre *Grevillea*, *Grevillea exul* ssp. *rubiginosa* (GER), *Grevillea exul* ssp. *exul* (GEE) et *Grevillea gillivray* (GG), une espèce du genre *Dicranopteris*, *Dicranopteris linearis* (DL), *Pinus pinea*, (P) et *Spermacone latifolia* (SL) (valeurs exprimées en ppm de matière sèche traitée à 400°C pendant 5h, puis traitée par HCl 6N à 60°C pendant 12h).

	²⁴ Mg	²⁷ Al	⁴⁴ Ca	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	¹¹⁴ Cd	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	²⁰⁸ Pb
GER	52595	2404	104359	311	26694	8961	14	448	159	562	81	6	3	117	75
GEE	46781	3926	109088	590	58983	18075	43	1175	154	666	70	12	4	232	67
GG	36017	5418	139690	245	58297	5419	20	3604	263	1026	10	49	3	120	289
GG															
Pur.	5306	1535	6203	678	261268	2278	36	867	88	262	14	43	2	35	230
DL	33498	48082	79889	149	33072	9224	66	590	165	3605	35	183	6	2782	174
P	33566	36835	78790	245	77897	30816	131	946	350	747	23	52	5	493	54
SL	32343	70324	67910	257	104860	16833	249	501	228	2153	20	174	0	532	37

10

Une étude des différents solides catalytiques par fluorescence X confirme ces données et permet d'affirmer que Mn est sous forme Mn (II), Fe sous forme Fe (III), Ni, Cu, Zn, Co, Cd, Pb, Ba, Mg, Hg et Mg au degré d'oxydation (II).

15 Les contre-ions sont majoritairement des chlorures, accompagnés des oxydes correspondants.

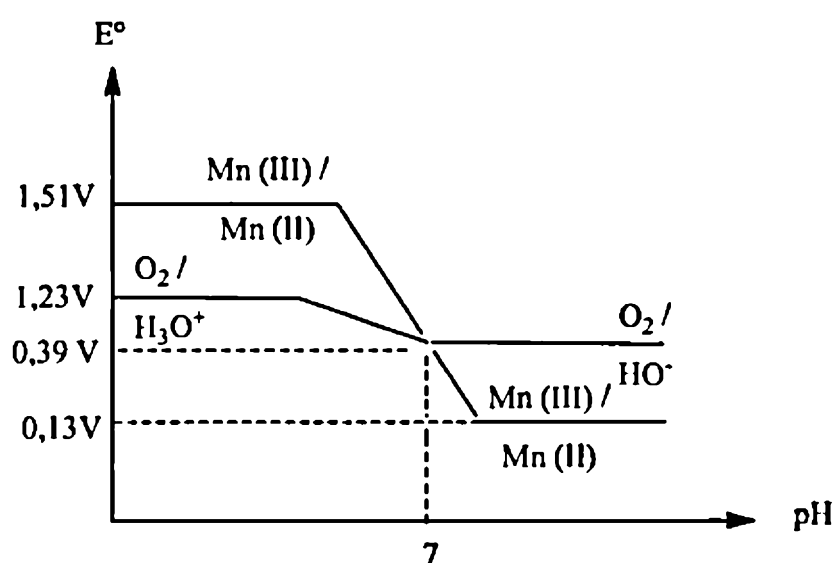
L'échantillon brut dérivé de *Grevillea exul*, issu d'un traitement thermique à 400°C de la biomasse et ayant subi une attaque acide par HCl 1-10N pendant 6-12h, filtré sur célite et concentré sous vide à 100°C, est utilisé directement sans purification.

20 **Exemple 2 : Préparation des réactifs oxydants Mn (III) :**

Il est possible de générer des systèmes oxydants de réactivité différente et non associés aux ligands porphyriniques.

1^{ère} méthode : Le Mn(III) est principalement sous forme MnX_3 , (X étant de préférence OAc)

- 5 La transformation du Manganèse du degré d'oxydation (II) (Mn(II)) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III)) caractérisé en ce que l'on soumet le Manganèse du degré d'oxydation (II) (Mn(II)) à l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que l'anhydride acétique est effectuée comme suit :
- 10 L'originalité du procédé est l'utilisation d'un oxydant naturel et utilisé dans des conditions douces et écologiques : le dioxygène. La réaction d'oxydoréduction devient possible si l'on se place à pH basique. En effet, les potentiels redox des couples mis en jeu baissent avec le pH, mais de façon non parallèle. A pH supérieur à 7 le potentiel redox du couple O_2/H_2O devient supérieur à celui du couple Mn (III)/ Mn (II).
- 15 La première étape du procédé est donc de se placer en milieu basique par addition de soude pour transformer M_xCl_y en $M_x(OH)_y$, et plus particulièrement $MnCl_2$ en $Mn(OH)_2$.



- La présence des autres espèces métalliques entraîne une consommation d'ions hydroxydes, mais n'interfère pas avec l'étape d'oxydoréduction, car l'ensemble des autres
- 20

métaux de transition sont phytoextraits à leur degré maximal d'oxydation (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...).

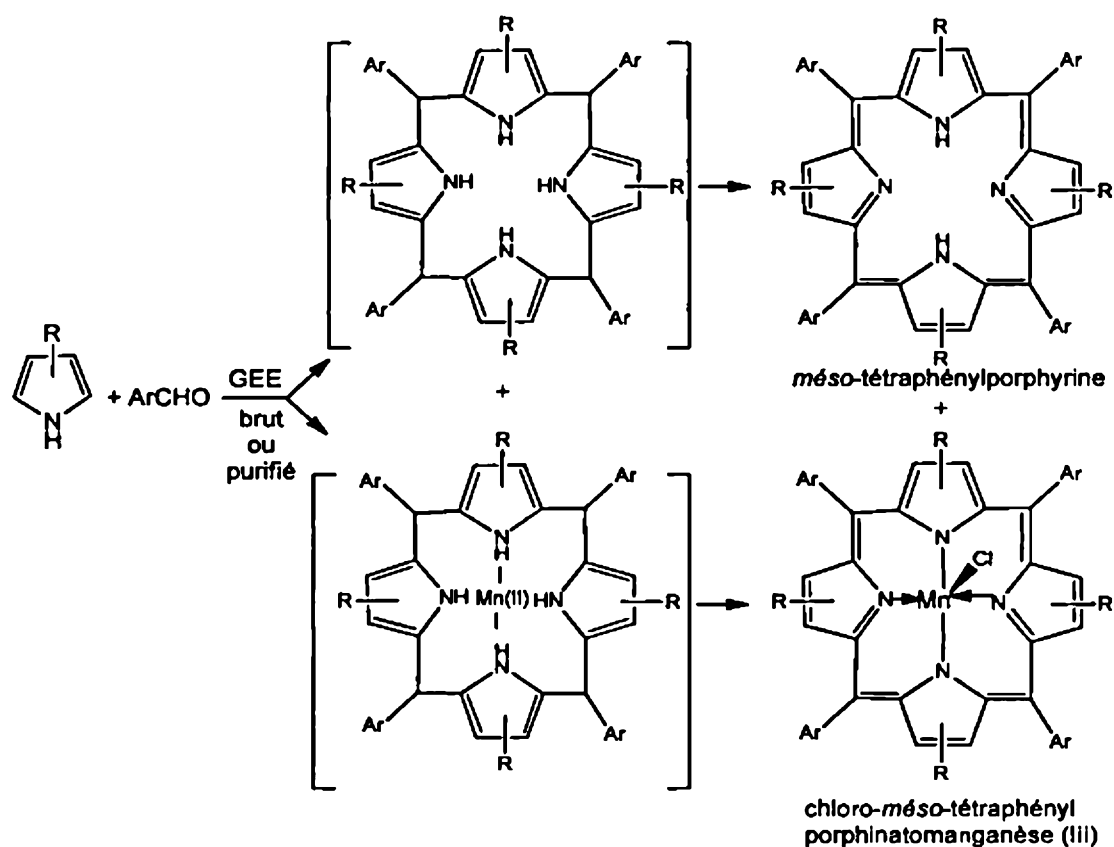
Procédé : 1g de solide catalytique GG (ou GER, ou GEE) sont placés dans un ballon bicol rempli de 100mL d'eau distillée dégazée et placée sous atmosphère inerte (azote ou argon). 700mg de soude sont alors ajoutés progressivement. Un léger barbotage de dioxygène est réalisé jusqu'à dissolution d'un quart de mole de gaz (contrôle par pesée). La réaction est stoppée au bout de 30 minutes par ajout d'un large excès d'anhydride acétique, jusqu'à obtention d'un pH acide ($\text{pH} \approx 4$). Le dioxygène ne peut plus oxyder les cations Mn et les acétates dérivés des métaux de transition sont obtenus après 30 minutes de chauffage à reflux. Ils sont filtrés, lavés à l'acide acétique et séchés sous courant d'azote. On obtient alors GG-Mn (III) (ou GER-Mn (III), GEE-Mn (III)).

2^{ème} méthode : G-Mn(III) ligandé : cette possibilité est exemplifiée par la préparation des porphyrines métallées :

La transformation du Manganèse du degré d'oxydation (II) (Mn(II)) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn(III)) caractérisée en ce que l'on soumet le Manganèse du degré d'oxydation (II) (Mn(II)) à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air et soumet le produit obtenu à une déshydratation de préférence sous pression réduite pour obtenir un résidu sec comprenant du manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn(III)) associé éventuellement à des sels tels que les chlorures, les sulfates ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) est effectuée comme suit :

Exemple : les porphyrines sont préparées par condensation de quatre équivalents d'aldéhyde et quatre équivalents de pyrrole. Cette réaction est effectuée dans CHCl_3 , avec une concentration de 10^{-2} M pour les substrats aldéhydiques et le pyrrole. Les catalyseurs GEE ou GEE-purifié sont utilisés à une concentration de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M en Mn (II). La réaction est agitée pendant 1h à température ambiante ; elle fonce régulièrement. Le contenu du ballon est ensuite versé dans 100 mL d'une solution aqueuse glacée (0°C) de NaCl (30 g/100 mL). Une suspension verte apparaît. Le mélange est filtré sur fritté,

rincé abondamment à l'eau. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 50 mL d'éther, séchée sur Na₂SO₄, puis évaporée. Un solide vert foncé est obtenu. Il est analysé par spectroscopie UV-visible par l'observation des bandes de Soret et bandes Q, et confirmé par RMN ¹H. Le produit obtenu est la chloro-*méso*-tétraphénylporphinato-manganèse (III). Il est obtenu avec un rendement de 27% avec GEE-purifié, ce qui constitue une nette amélioration par rapports aux méthodes classiques, qui nécessitent deux étapes et dont le rendement global varie entre 3 et 18%. Le surnageant obtenu est de couleur pourpre. S'il est concentré, de la *méso*-tétraphénylporphyrine est isolée, purifiée par chromatographie et analysée par UV-visible. La quantité obtenue dépend de la composition du catalyseur utilisé. Celle-ci est plus importante avec GEE non purifiée, la différence correspond au défaut de chloro-*méso*-tétraphénylporphinato-manganèse (III). Ainsi, il est possible d'orienter la réaction vers la porphyrine manganique ou libre en ajustant la composition du catalyseur dérivé de *Grevillea*.



	<i>méso</i> - tétraphénylporphyrine %	chloro- <i>méso</i> - tétraphénylporphinato- manganèse (III) %
GEE brut	42	21
GEE purifié sur résine	6	27

Exemple 3 :**Exemple 3.1: Préparation des réactifs oxydants G-Mn (III)**

- 5 Type 1 : G-Mn(III) ligandé : cette possibilité est exemplifiée par la préparation des porphyrines métallées du paragraphe précédent
- Type 2 : G-Mn(III) où Mn(III) est principalement sous forme MnX_3 , (X étant de préférence OAc)

Exemple 3.2: Oxydation ménagée du Mn (II) phytoextrait en Mn (IV):10 ***Préparation du réactif oxydant en Mn (IV)***

- L'objectif ici est de précipiter l'ensemble des cations métalliques, avec un excès d'ions HO^- pour le manganèse, puis d'oxyder à l'air le mélange obtenu jusqu'au degré (IV). Ce procédé très avantageux permet d'éviter l'utilisation d'oxydants forts. Ainsi, la méthode privilégiée est la plus simple possible, peu coûteuse et sans impact
- 15 environnemental. Il s'agit de l'oxydation poussée du Mn (II) phyto-extrait et isolé par le dioxygène de l'air à pH=8 en MnO_2 , Mn_3O_4 et Mn_2O_3 , suivie de la dismutation des deux derniers oxydes en MnO_2 par retour à pH=3. Là encore, la purification des sels de manganèse n'est pas utile ; au contraire la présence des dichlorures métalliques associés tels que $FeCl_3$ active MnO_2 dans les réactions d'oxydation.

Après oxydation, la suspension solide est traitée par HCl concentré pour redissoudre les hydroxydes. On recueille MnO_2 en présence d'autres halogénures métalliques dont FeCl_3 . Le système oxydant est noté G-Mn (IV).

5 Une alternative est également la préparation de Mn (IV) par électrolyse, mais la composition polymétallique est perdue et l'on obtient un oxydant classique de type MnO_2 pur.

Exemple pour un échantillon de *Grevillea gillivrayi* calciné mis en solution acide chlorhydrique 0,20 M. La concentration en NaOH est telle que l'acide et les autres cations excepté le magnésium, sont quantitativement hydroxylés.

10 Le volume de la solution soumise à l'oxydation est de 250 mL. L'oxydation par l'air est arrêtée au bout de 15 heures environ (au lieu de 30 minutes comme dans le cas de l'oxydation contrôlée du Mn (II) en Mn (III)).

La suspension solide, ocre au début devient marron foncé assez rapidement. Cette coloration ne change pratiquement pas après ajout de HCl 0,90 M.

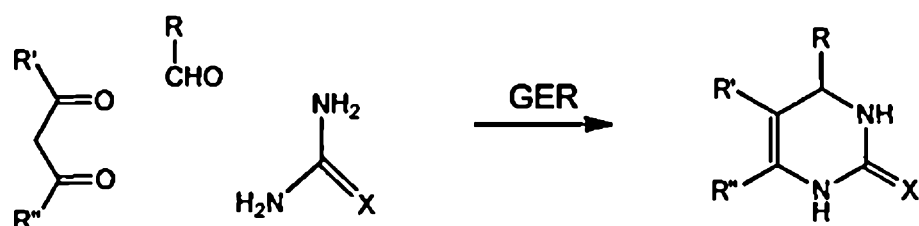
15 La redissolution de l'hydroxyde de cuivre est mise en évidence par l'apparition de la coloration bleue par un test en milieu ammoniacal. Un test préalable à pH 7 montre que tout le manganèse (II) a été transformé, l'oxydation est totale. Le système oxydant dérivé de *Grevillea gillivray* obtenu est noté GG-Mn(IV).

20 **Exemple 4: Applications des agents à la synthèse organique :**

Application en synthèse organique du Mn (II) phytoextrait en MnCl_2 associé aux chlorures métalliques obtenus selon le tableau I :

Exemple 4.1: Construction d'hétérocycles :

Les réactions sont effectuées selon le schéma suivant :



X = O,S R= Ph, *o*-MeOPh, *m*-OHPh, *p*-OEtPh, *m*-OMe, *p*-OHPh *i*-Bu
 R' = OEt, Me, R'' = Me, R'=R''= -CH₂-CH₂-

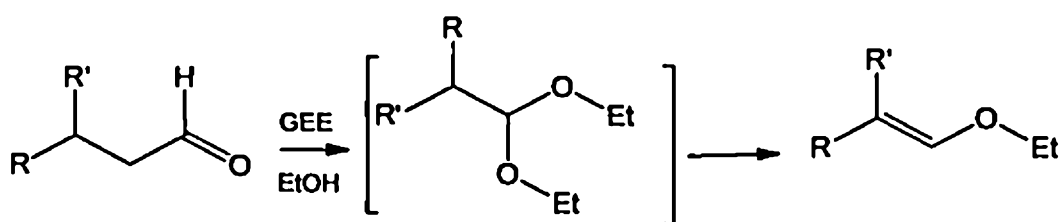
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul rubiginosa</i>	aldéhyde	Composé béta- dicarbonylé	Urée/thiourée
Nombre d'équivalents	0,20	2,0	2,0	1,0

Exemple : Dans un ballon muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant, d'une
 5 ampoule à introduction et d'un thermomètre, sont introduits le catalyseur dérivé de
Grevillea exul rubiginosa GER (0,25 mmole en Mn) dispersés sur 425 mg de
 montmorillonite K10, puis 2,5 mmol de benzaldéhyde, et 2,5 mmol d'acétoacétate
 d'éthyle et 1,25mmol d'urée dans 15 mL d'éthanol. Le mélange est porté à reflux durant
 12h. La réaction est suivie par ccm (révélation UV-éluant : dichlorométhane/AcOEt),
 10 puis le milieu filtré et le filtrat concentré. Le produit brut est purifié par cristallisation
 dans le mélange EtOH / H₂O, puis analysé par RMN ¹H, ¹³C, COSY, HSQC et IR. Le
 rendement atteint 88 %.

Exemple 4.2: Protection de dérivés carbonylés :

15

Les réactions sont effectuées selon le schéma suivant :



R = Me, CH₃(CH₂)₅-, 3,7-dimethylhept-6-en R'=H,Me

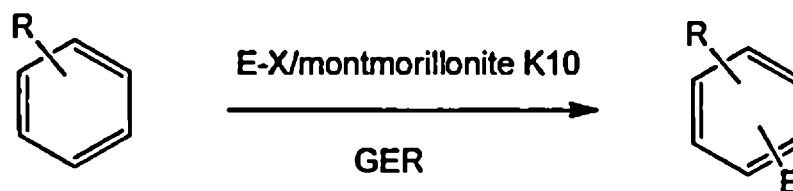
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul rubiginosa</i>	aldéhyde	éthanol
Nombre d'équivalents	0,10	1,0	85,7

Exemple : Dans un ballon de 25 mL, muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à introduction et d'un thermomètre, introduire 5 mL d'éthanol absolu et le catalyseur GER (0,30 mmol en Mn(II)). Chauffer à reflux et agiter, puis introduire goutte-à-goutte 540 µL (462 mg, 3,0 mmol) de citronellal. Poursuivre agitation et chauffage durant 6h, la réaction est totale. L'analyse des produits de réaction peut se faire aisément en GC-MS et IR

10

Exemple 4.3: Substitutions électrophiles aromatiques

Les réactions sont effectuées selon le schéma suivant :



R = MeO, Me, H, Cl

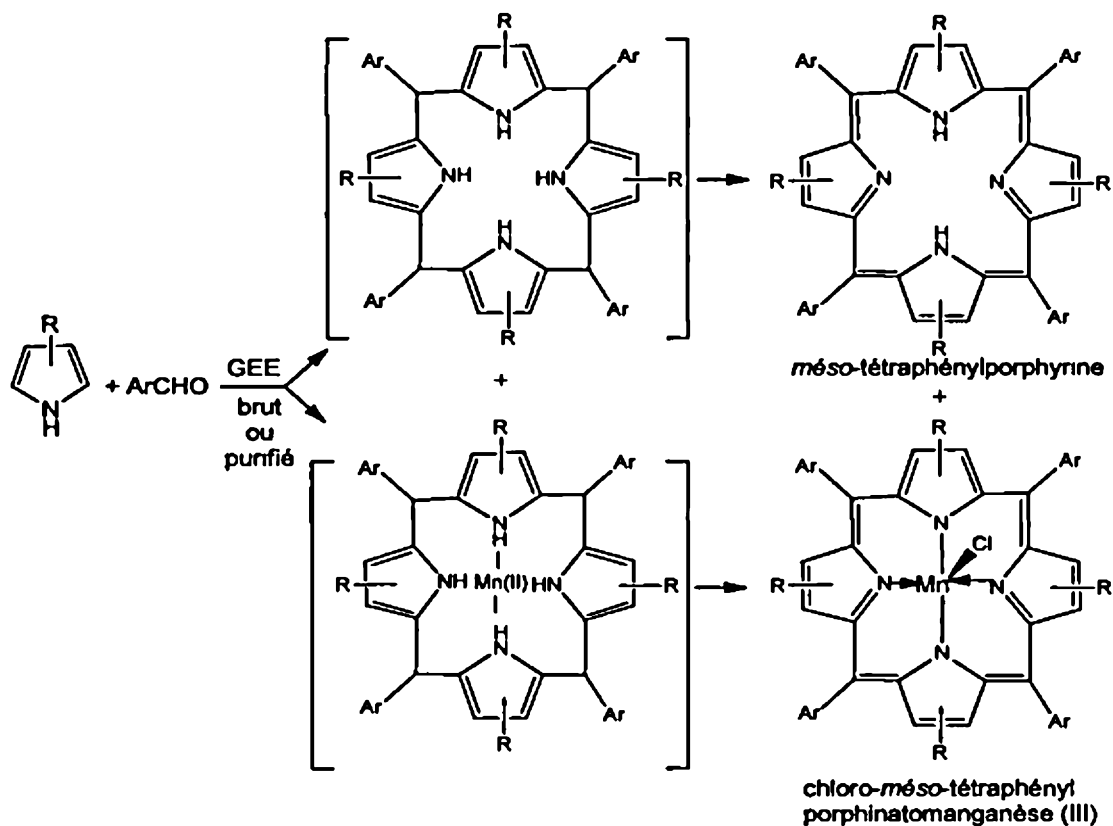
E = Ac, Ph

X = Cl, OAc

Exemples :

R = Cl GER supporté 1g/
E = Bn sur montmorillonite K10 1,5g 0.32 eq. Mn / BnCl 2h, 40°C, 100%

R = OMe GER supporté 1g/
E = Ac sur montmorillonite K10 1,5g 4 eq Mn / Ac₂O 6h, 70°C, 80%



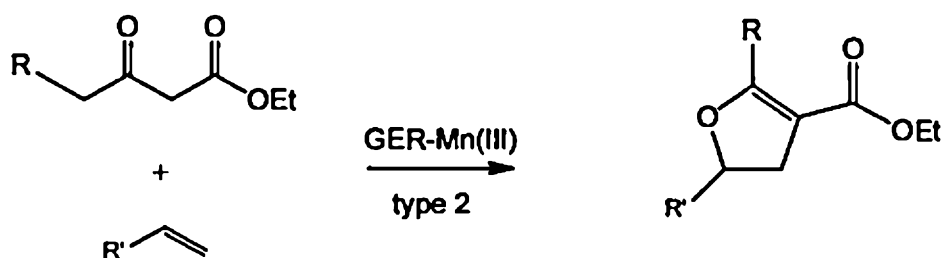
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea</i> <i>exul exul</i>	aldéhyde	Pyrrole
Nombre d'équivalents	0,32	4,0	4,0

Exemple : Comme indiqué ci-dessus, dans le chapitre décrivant la préparation des réactifs Mn (III) ligandés, la *méso*-tétraphénylporphyrine est isolée, purifiée par chromatographie et analysée par UV-visible. La quantité obtenue dépend de la composition du catalyseur utilisé. Celle-ci est plus importante avec GEE non purifiée, la différence correspond au défaut de chloro-*méso*-tétraphénylporphinato-manganèse (III). Ainsi, il est possible d'orienter la réaction vers la porphyrine manganique ou libre en ajustant la composition du catalyseur dérivé de *Grevillea*.

10 Exemple 4.4: Oxydations radicalaires à l'aide du système Mn (III) d'origine végétale : Mn(III) obtenus par la 1^{re} méthode indiquée ci-dessus dans l'exemple 2:

De tels oxydants radicalaires sont très intéressants en synthèse organique car ils évitent la préparation de dérivés halogénés et l'utilisation de dérivés toxiques tels que les hydrures de trialkyl étain.

15 D'un point de vue mécanistique le réactif vert G-Mn (III) permet de générer *in situ* un radical carboné en alpha d'un groupe attracteur, qui est ensuite piégé dans une réaction d'addition intra ou intermoléculaire. Ce principe est illustré par la réaction de l'acétoacétate d'éthyle sur le styrène. La présence notamment de Cu(II) et de Fe (III) accélère favorablement la dernière étape.



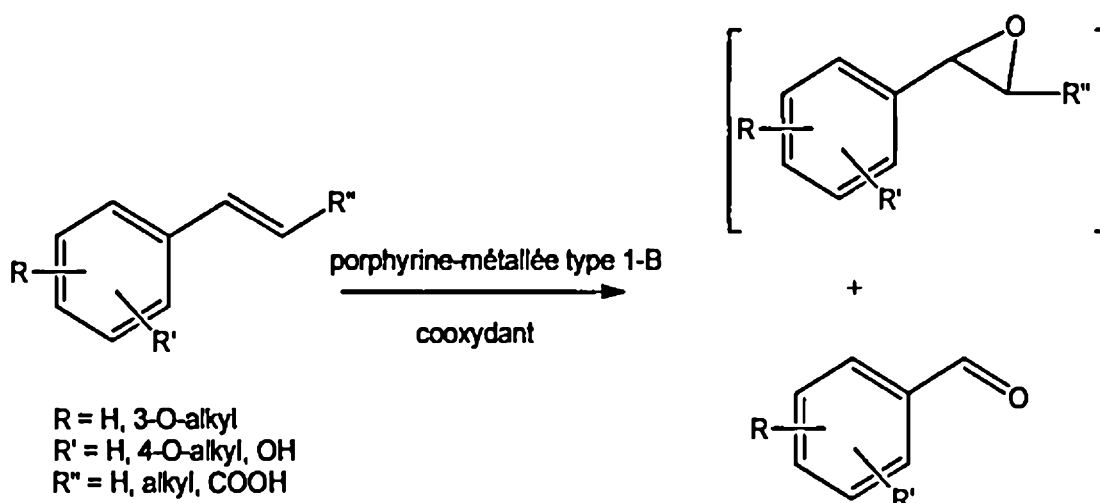
R = H, heptenyl R' = Ph si R=H

Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul rubiginosa</i>	styrène	Composé béta- dicarbonylé
Nombre d'équivalents	0,20	1,0	1,0

Exemple : Un mélange équimolaire (15 mmoles) d'acétoacétate d'éthyle et de styrène est placé dans 20 mL d'acide acétique sous atmosphère d'azote. GER-Mn(III) (3 équivalents en Mn) est additionné en une fois. Le mélange est porté à 45°C puis agité une heure. Il est dilué à l'eau, puis extrait à l'éther, séché et concentré. Le produit est purifié par chromatographie sur silice (hexane/Et₂O : 4/1) et analysé par RMN ¹H.

Exemple 4.5: Oxydations catalysées par le système tétraphénylporphinato-métallée, (Mn(III)) obtenus par la 2^{ème} méthode indiquée ci-dessus :

Le principe de la réaction est celui de l'oxydation biomimétique où la porphyrine reproduit l'activité oxydante des cytochromes P-450. L'attrait et l'originalité du système est de pouvoir utiliser un système catalytique basé sur une composition mixte majoritairement composée de porphyrine-Mn(III) / porphyrine-Fe(III), systèmes oxydants les plus efficaces. Le principe repose sur l'utilisation de la composition naturelle des plantes hyperaccumulatrices en Mn décrit dans le procédé type 1-B. Ces catalyseurs biomimétiques et biosourcés peuvent être associés à de nombreux oxydants possibles (ClO⁻, PhIO, *t*-BuOOH, HOOH, ...). Les oléfines à époxyder sont principalement des dérivés vinyliques conjugués à un cycle aromatique où le noyau peut être mono ou disubstitué.



Espèce	Catalyseur porphyrine- <i>Grevillea</i> <i>exul</i> <i>rubiginosa</i>	alcène	cooxydant
Nombre d'équivalents	0,10	1,0	1,0

Exemple : 30 mmoles de *trans*-méthyl isoeugénol sont diluées dans 5 mL d'acétonitrile. 10% de porphyrines métallées (type 2) sont ajoutées, soit 3 mmoles en espèces actives (Mn(III) + Fe(III)), puis 30 mmoles d'eau oxygénée à 30%. 3 gouttes d'acide acétique sont additionnées, puis le mélange est agité à 35°C. L'avancement de la réaction est suivi par GC MS. La réaction conduit à 55% de diméthoxybenzaldéhyde et 21% d'époxyde, qui peut alors être convertis en diméthoxybenzaldéhyde dans une séquence suivante (hydrolyse/traitement par G-Mn(IV)).

10 Dans le cas où $R = \text{OMe}$, $R' = \text{OH}$ et $R'' = \text{Me}$, le procédé constitue un accès des plus directs à la vanilline et basé sur un processus biomimétique. Le substrat, l'isoeugénol, et l'espèce catalytique oxydante [G-Mn (III) + Fe (III)] sont issues de ressources naturelles et permettent d'accéder à un arôme « naturel » de vanilline.

15 Exemple 5 : Utilisations du système Mn (IV) d'origine végétale, en synthèse organique

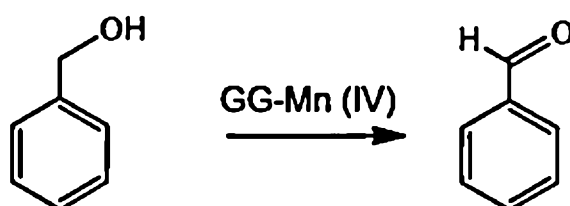
G-Mn (IV) permet l'oxydation contrôlée de diverses fonctions organiques :

- A. Alcools en alpha d'un groupe aromatique (hétérocycle ou carbocycle), d'une double liaison,
- B. Coupures oxydantes de polyols,
- 5 - C. Oxydation de Benzamines,
- D. Déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et / ou conjugués porteurs ou non d'un hétéroatome,
- E. Halogénéation directe de composés énolisables

10 Exemple 5.1: Oxydation totale de l'alcool benzylique en benzaldéhyde

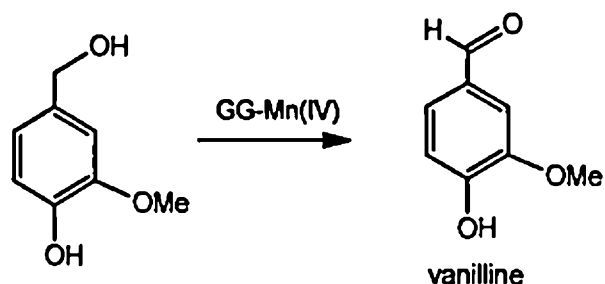
Dans un ballon monocol placé sous atmosphère inerte, 1,15 mmol d'alcool, 1g de catalyseur et 25 mL d'hexane sont ajoutés. La réaction est suivie en IR. L'oxydation contrôlée de l'alcool en aldéhyde est total après 6h de réaction. Après filtration et lavage du solide à l'hexane, puis évaporation, l'aldéhyde est caractérisé par IR et RMN ^1H .

15



Dans les mêmes conditions, MnO_2 commercial ne conduit qu'à des traces d'aldéhyde ! Un mélange reconstitué de MnO_2 et Fe(III) ne conduit qu'à 20% d'oxydation dans les mêmes conditions. Cet exemple illustre l'intérêt d'utiliser des espèces hyperaccumulatrices de Mn (II) en remplacement de MnO_2 commercial, dont la réactivité est très moyenne et finalement sous-exploitée. Dans le cas du système végétal, la composition originale et polymétallique du milieu permet d'exalter le pouvoir oxydant du Mn (IV) tout en contrôlant la réaction jusqu'au stade aldéhydique intermédiaire.

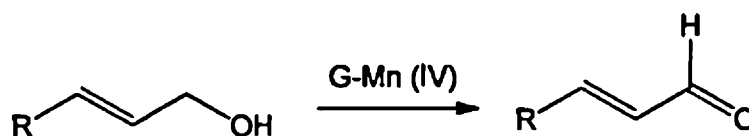
25 L'oxydation du (3-méthoxy 4-hydroxy) benzène méthanol, ou alcool vanilique est également très efficace avec GEE-Mn (IV). Sous-exploitée



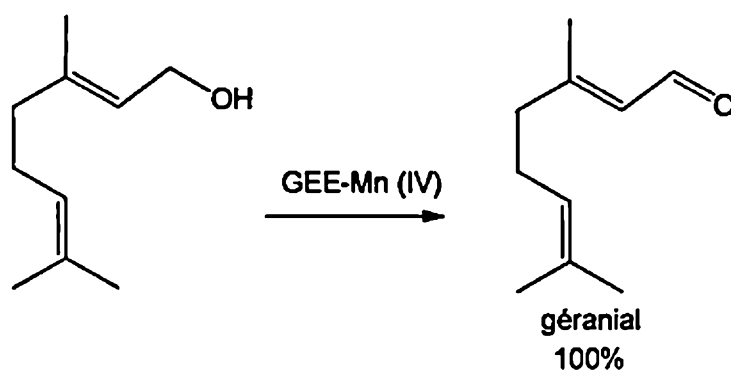
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea</i> <i>gillivray</i> Mn(IV)	alcool
Nombre d'équivalents	0,54	1,0

Protocole type : l'alcool (10 mmole) est placé dans 20mL d'AcOEt sous atmosphère d'azote. 500mg de solide catalytique GEE-Mn (IV) sont ajoutés en une fois, et le mélange est agité à reflux pendant 3h. Après filtration et concentration du milieu réactionnel, le milieu est analysé par IR et ^1H RMN. La bande de vibration du C=O de la fonction ester est repérée à 1713 cm^{-1} et l'aldéhyde formé est repérée à 1673 cm^{-1} . Un produit blanc cristallise rapidement.

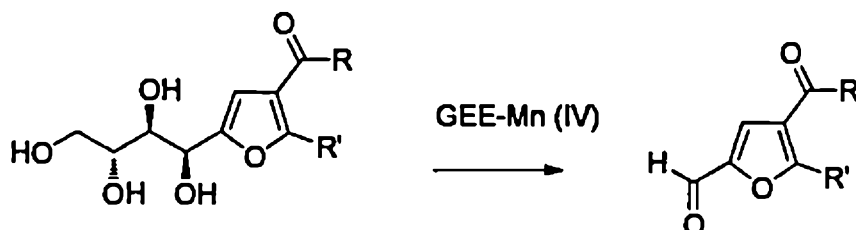
Cette réaction est facilement transposable à l'oxydation contrôlée des alcools allyliques dans des conditions similaires.



Cette possibilité est illustrée avec l'exemple du géraniol qui conduit au citral A (ou géraniol) recherché dans l'industrie agroalimentaire pour son odeur de citron.



Exemple 5.2: Coupure oxydante contrôlée de polyols :



- 5 La réaction est totale après 5h d'agitation dans le dichlorométhane à température ambiante, sans dégradation et sans réaction concurrente.

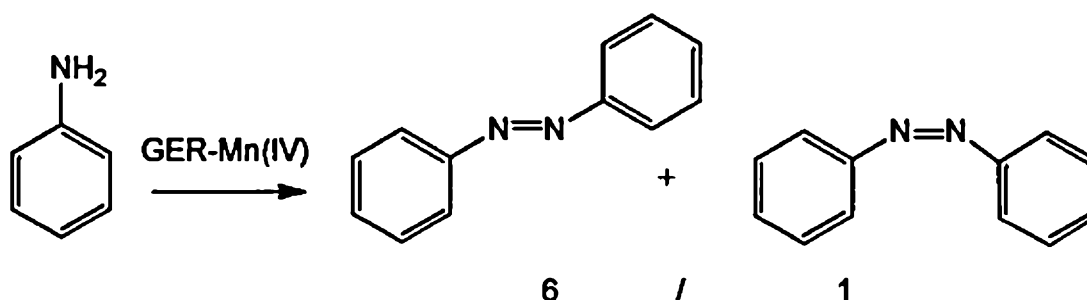
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea gillivray</i> Mn(IV)	diol
Nombre d'équivalents	0,81	1,0

- 10 Protocole : 183 mg de dérivé furanique ($R=OEt$, $R'=Me$) sont placés dans 20mL de CH_2Cl_2 . 500mg de solide catalytique GEE-Mn (IV) sont ajoutés en une fois, et le mélange est agité. La réaction est suivie par IR. La bande de vibration du $C=O$ de la fonction ester est repérée à 1713 cm^{-1} et l'aldéhyde formé est repérée à 2732 et 1687 cm^{-1} . Le produit cristallise après filtration sur célite et évaporation. L'analyse RMN ^1H confirme l'obtention de l'aldéhyde formé par la présence d'un singulet à 9,7 ppm, le déblindage du proton aromatique à 7, 5 ppm et la disparition du système polyol.

- 15 **Exemple 5.3 : Oxydation de benzamine : exemple de l'aniline.**

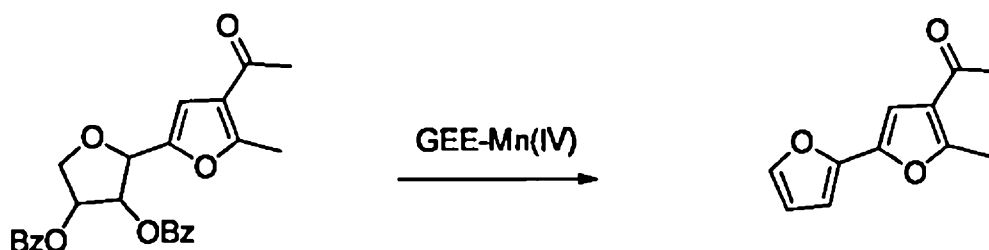
L'oxydation de l'aniline est une transformation d'intérêt industriel

Espèce	Catalyseur <i>Grevillea gillivray</i> Mn(IV)	aniline
Nombre d'équivalents	1,5	1,0



5 Protocole : 10 mmoles d'aniline sont placées dans 15mL d'acétate d'éthyle. GER-Mn (IV) (15 mmoles en Mn(IV)) sont ajoutées en une fois. Le mélange est porté à reflux et chauffé pendant 8h. La solution devient progressivement orangée. Cette couleur traduit la formation de l'azobenzène recherché. Après filtration et concentration du milieu, l'azobenzène est obtenu pur.

10 Exemple 5.4: Déshydrogénation aromatisante d'hétérocycles et de carbocyles :



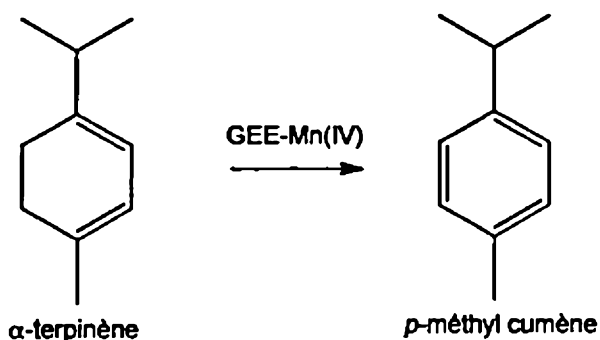
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea gillivray</i> Mn(IV)	Dérivé à aromatiser
Nombre d'équivalents	1,0	1,0

Procédé :

A une solution agitée de 420 mg (1,0 mmol) de dérivé furanique benzoylé, dans 25 mL de toluène, est ajouté GEE-Mn(IV) (1,0 mmol de Mn(IV)). Le milieu est agité et chauffé à reflux durant 12 h, puis filtré. Le solide résiduel est lavé au dichlorométhane puis le filtrat évaporé sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur colonne de silice, élution hexane/acétate d'éthyle, conduisant à un rendement de 80 % de composé difuranique.

Autre exemple : Déshydrogénation aromatisante de carbocyles

10 Déshydrogénation d'un terpène cyclique naturel, l' α -terpinène, en dérivé aromatique, le *para*-méthyl cumène, qui est une molécule plate-forme de l'industrie chimique.



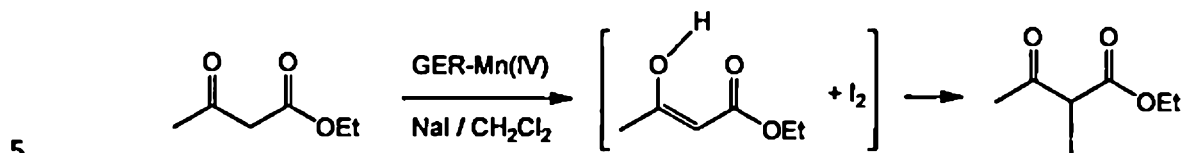
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea gillivray</i> Mn(IV)	Dérivé à aromatiser
Nombre d'équivalents	2,0	1,0

15

Procédé : 10 mmoles de terpinène sont placées dans 15 mL de dichlorométhane. GEE-Mn(IV) est ajouté en une fois à raison de 2 équivalents molaire en Mn (IV). Le milieu est agité 12h à 45°C, puis filtré sur célite et concentré sous vide. La structure aromatique est facilement confirmée par GC MS, IR et RMN ^1H .

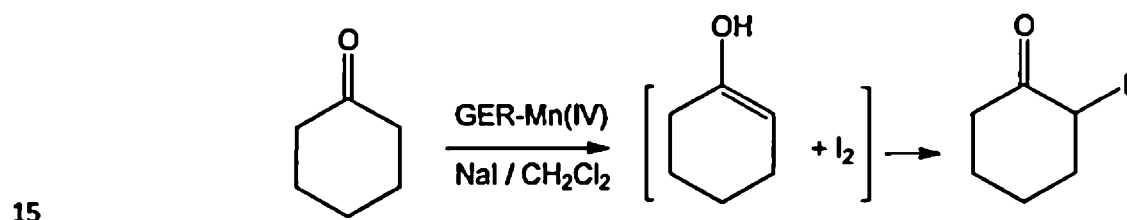
Exemple 5.5: Halogénéation directe de composés énolisables

Exemple de l'iodation de l'acétoacétate d'éthyle :



La conversion de l'acétoacétate d'éthyle est totale. Une analyse GC MS très fine montre des traces d'iodoacétate d'éthyle, laissant supposer une iodation possible de l'acétate d'éthyle. Ce résultat est suprenant car généralement une telle réaction n'est décrite que sur des composés facilement énolisables (alpha-cétoesters, diones, malonates, ... : Organic Syntheses, Coll. Vol. 9, 310-314 (1998), L.F. Tietze and U. Beifuss). Pour vérifier ce résultat inattendu, l'iodation directe par la séquence one-pot oxydation des iodures en diode énolisation--iodation de l'énol a été étudiée avec GER-Mn(IV) et la cyclohexanone :

10



La réaction d'iodation directe de la cyclohexanone a été réalisée avec un rendement de 64%. Ce résultat est remarquable et constitue une nouvelle méthode verte permettant l'iodation facile de dérivés carbonylés habituellement peu réactifs. Elle évite l'utilisation de réactifs dangereux et / ou toxiques (oxone, chlorure mercurique) et de diode.

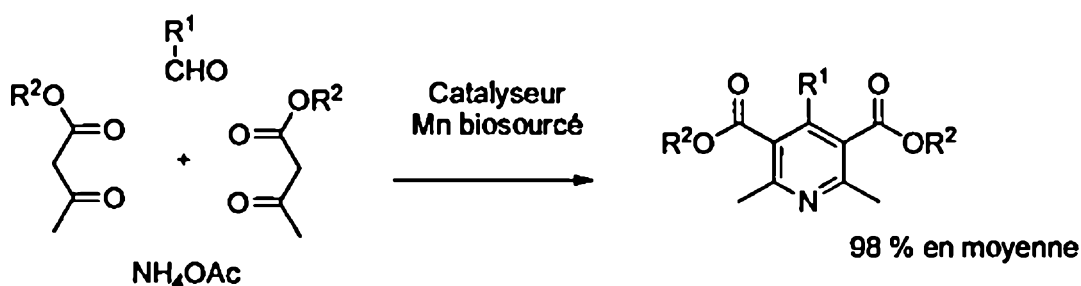
20

Espèce	Catalyseur <i>Grevillea gillivray</i> Mn(IV)	Substrat à ioder	Iodure de sodium
Nombre d'équivalents	0,3	1,0	1,0

Protocole général d'iodation de dérivés carbonylés et d'esters carboxyliques : le substrat à ioder (10 mmole) dilué dans 10 mL de dichlorométhane et l'iodure de sodium (1 mmole) sont placés dans un ballon monocol de 25 mL équipé d'un réfrigérant. Le réactif GER-Mn (IV) (3 mmol de Mn (IV)) est ajouté en une fois et le mélange est agité pendant 12h à température ambiante. La solution est filtrée sur célite et la solution organique lavée avec une solution de thiosulfate de sodium, séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous vide. La réaction est analysée par GC-MS puis par RMN ^1H .

10 Exemple 6 : Synthèse de pyridines par réaction de Hantzsch-oxydation *in situ*

En appliquant le schéma réactionnel suivant :

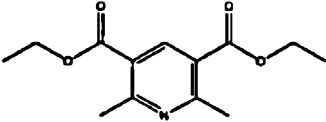
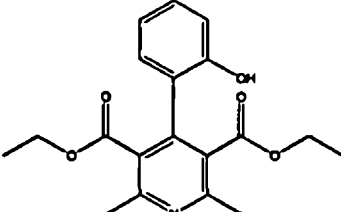
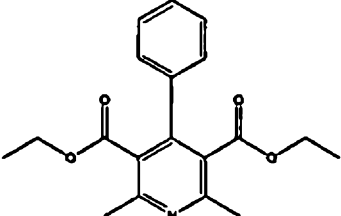
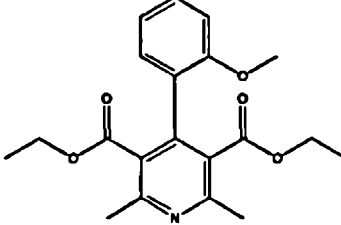
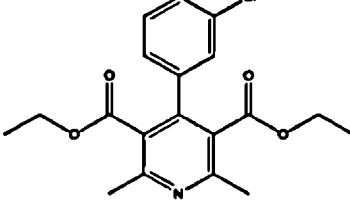


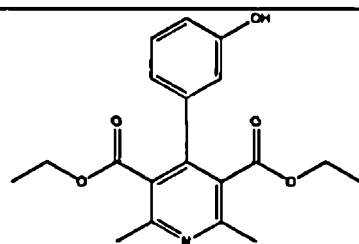
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul</i> <i>rubiginosa</i>	aldéhyde	Composé béta- dicarbonylé	Acétate d'ammonium
Nombre d'équivalents	0,10	1,0	2,0	1,5

15 et le mode opératoire suivant :

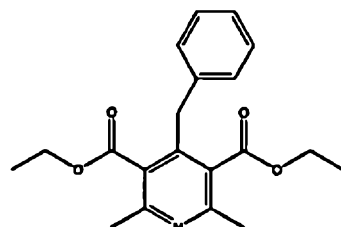
Dans un tube de scintillation, on introduit 1 mmole d'aldéhyde, 2 mmoles d'acétoacétate d'éthyle, 1,5 moles d'acétate d'ammonium et 0,1 mmoles (équivalent en manganèse) de catalyseur supporté sur SiO_2 (1 : 1 équivalent en masse). Le mélange est placé dans un four à micro-ondes pendant 5 min (agitation après 1min) à 600W.

5 On a obtenu les structures suivantes :

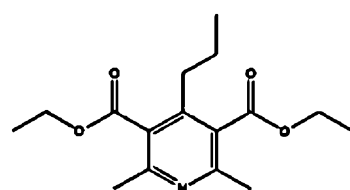
Pyridine/rendement (%)	Rendement (%)
	81
	98
	92
	99
	69



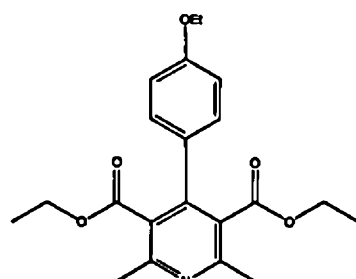
98



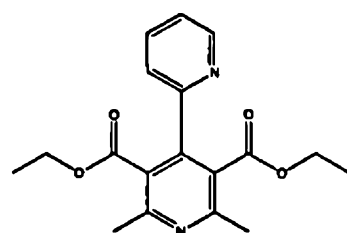
96



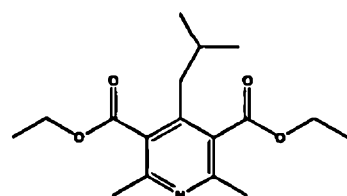
98



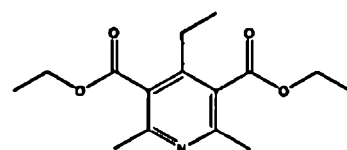
48

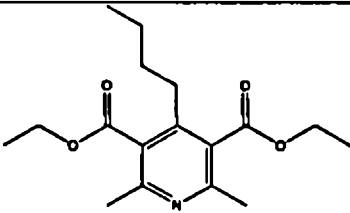
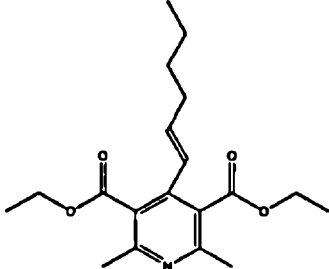
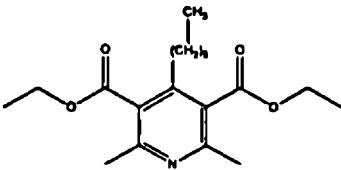
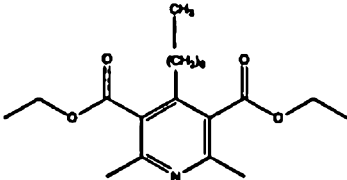
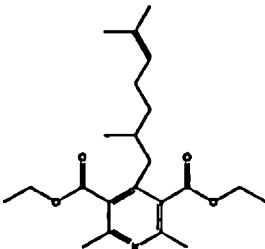
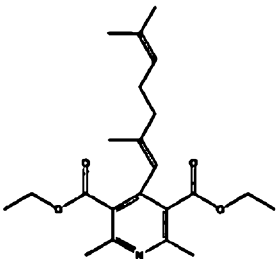


98



98

98

	97
	98
	95
	80
	80
	98

Exemple 7: Epoxydation d'alcènes:

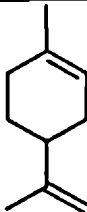
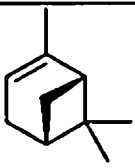
En utilisant les Conditions-type suivantes:

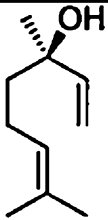
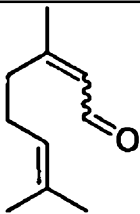
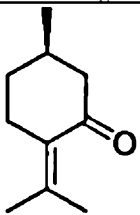
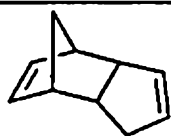
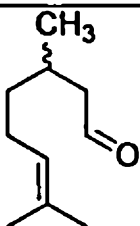
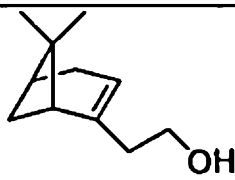
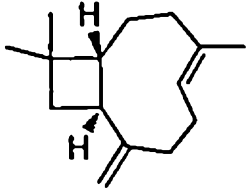
Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul exul</i>	alcène	NaHCO ₃	Eau oxygénée 30 %
Nombre d'équivalents	0,05	1,0	0,2	3,2

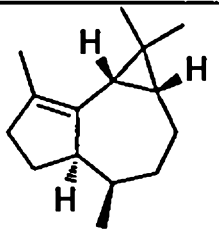
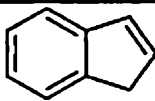
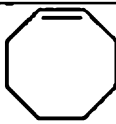
Dans un tube à hémolyse, 1 mL de DMF est introduit, ainsi que le volume d'eau indiqué pour chaque alcène. L'alcène (0,25 mmol) est ajouté et le mélange est refroidi à 0°C sous agitation en bain de glace. Le catalyseur K10/*Grevillea exul exul* est alors ajouté en une fois ($m_{\text{catalyseur, en mg}}/n_{\text{alcène, en mmol}} = 144$). L'agitation est poursuivie 5 minutes, puis un mélange H₂O₂ 30% (85 µL ; 0,8 mmol) et NaHCO₃ 0,2 M (250 µL ; 0,05 mmol) préalablement agité 5 minutes, est ajouté en 3 fois sur 30 minutes. L'agitation est poursuivie à 0°C durant 4 h, puis un échantillon est prélevé pour extraction à l'éther et analyse GC-MS,

10

les alcènes suivants ont ainsi été époxydés, avec des rendements souvent supérieurs à ceux décrits :

Alcène ¹	Volume d'eau (µL) ³	t(h)	T(°C)	Rdt époxyde (%)
	0	4	0	99
	100	4	0	43
	0	4	0	75

	0	4	0	63
	600	4	0	72
	600	4	0	27
	100	4	0	74
	300	4	0	78
	600	4	0	74
	0	4	0	42

	0	4	0	23
	600	4	0	98
	0	4	0	55
	0	4	0	89

L'ajout d'une faible quantité d'eau s'est avéré bénéfique, conduisant à une forte augmentation du rendement dans la plupart des cas.

Exemple 8: Synthèse de la vanilline :

5 Mode opératoire :

Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul rubiginosa</i>	isoeugénol	Eau oxygénée 30 %	Acide acétique
Nombre d'équivalents	0,10	5,0	1,0	9,5

Dans un ballon de 25 mL, sont introduits : 5 mL d'acétonitrile, 30,5 μL (0,2 mmol) d'isoeugénol, la masse de catalyseur Mn biosourcé adéquate, calculée de manière à engager en réaction 10 % (en mol de réactif limitant) de l'espèce métallique spécifique du catalyseur sélectionné, 4,1 μL (0,04 mmol) d'eau oxygénée à 30 %, 22 μL (0,38 mmol) d'acide acétique et 4,66 μL (0,04 mmol) d'acétophénone qui sert d'étalon interne. Le mélange est agité à TA durant 48 h, puis analysé en GC-MS. Le rendement en vanilline est de 81 %, basé sur l'étalon interne introduit.

Exemple 9: Ene-réactions:

Résumé des conditions opératoires :

catalyseur / citronellal / solvant	solvant	durée	% isopulégol	% <i>p</i> -cymène
100 mg GER /154 mg (1 mmol, 1 équiv) /10mL	CH ₂ Cl ₂	1 h	95	0
100 mg GER+SiO ₂ 1 g /154 mg (1 mmol, 1 équiv)	-	1 h	5	80

Espèce	Catalyseur <i>Grevillea exul rubiginosa</i>	aldéhyde
Nombre d'équivalents	0,05	1,0

5

- Description de la préparation de l'isopulégol :

Dans un ballon tétacol de 25mL muni d'une garde à CaCl₂, d'un thermomètre, d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on ajoute 1 mmol de citronellal dilué dans 10 mL de dichlorométhane. Le catalyseur GER (100 mg de catalyseur, activé par chauffage à 150°C durant 15 min) est mis en suspension dans le solvant. L'ensemble est agité durant 60 minutes à 40°C (la réaction est suivie par ccm (éluant : hexane / éther 4 / 1, révélation I₂)). Le mélange réactionnel est filtré, la phase organique lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate, séchée et concentrée. Le rendement et la stéréosélectivité sont estimés par RMN et GC MS.

15 - Description de la préparation du *p*-cymène:

Le procédé est similaire au précédent avec 100 mg de catalyseur supporté sur 1 g silice, mais la réaction est effectuée sans solvant à 90°C pendant 1 heure. L'évolution de l'isopulégol en *p*-cymène est facilement suivie en GC MS.

REVENDICATIONS

1. Utilisation après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante
5 appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*,
Bridelia, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*,
Macadamia, *Maytenus*, *Pinus*, *Phytolacca*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, *Viotia* ou
Grevillea ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs
métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le
10 fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al), pour la préparation
d'une composition contenant au moins un agent mono ou polymétallique dont le
métal ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite
composition étant pratiquement dépourvue de matière organique, pour la mise en
œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme
15 catalyseur.
2. Utilisation d'une composition préparée par traitement thermique d'une plante ou
d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*,
Beauprea, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*,
20 *Gleichenia*, *Gossia*, *Helanthius*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*,
Stenocarpus, *Viotia* ou *Grevillea* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et
éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium
(Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd),
l'aluminium (Al) et contenant au moins un agent mono ou polymétallique dont le métal
25 ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite
composition étant pratiquement dépourvue de matière organique, pour la mise en œuvre
de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.
3. Utilisation selon la revendication 2 d'une composition préparée par traitement
30 thermique d'une plante ou d'une partie de plante appartenant à l'un des genres choisis

- parmi *Beauprea gracilis*, *Beauprea montana*, *Beaupreopsis paniculata*, *Garcinia amplexicaulis*, *Grevillea exul*, *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul*, *Grevillea gillivrayi*, *Grevillea meisneri*, *Maytenus fournieri drakeana*, *Maytenus fournieri fournieri*, *Spermacoce latifolia Aubl*, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum* Spach, *Macadamia neurophylla*, *Phytolacca Americana*, *Gossia bidwillii*, *Phytolacca acinosa* Roxb, *Viotia neurophylla*, *Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*, *Eleutherococcus sciadophylloides* (synonyme *Acanthopanax sciadophylloides*), *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Gossia bamagensis*, *Gossia*
- 5 *fragrantissima*, *Gossia sankowsiorum*, *Gossia gonoclada*, *Maytenus cunninghamii*, *Chengiopanax sciadophylloide*, *Phytolacca americana*, *Austromyrtus bidwillii*, *Alyxia rubricaulia*, *Azolla caroliniana*, *Crotalaria semperflorens*, *Crotalaria clarkei*, *Dipteris conjugata*, *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Eugenia clusioides*, *Pinus syvestris*, *Stenocarpus ndnei*, *Viotia neurophylla*, *Schima superba*, *Polygonum*
- 15 *hydropiper*, *Spermacoce latifolia Aubl*, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum* Spach, ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) et contenant au moins un agent
- 20 mono ou polymétallique dont le métal ou les métaux sont choisis parmi les métaux provenant de ladite plante, ladite composition étant dépourvue de matière organique, pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.
- 25 4. Utilisation selon la revendication 1 après traitement thermique d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi *Beauprea gracilis*, *Beauprea montana*, *Beaupreopsis paniculata*, *Garcinia amplexicaulis*, *Grevillea exul*, *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul*, *Grevillea gillivrayi*, *Grevillea meisneri*, *Maytenus fournieri drakeana*, *Maytenus fournieri fournieri*, *Spermacoce latifolia Aubl*,
- 30 *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum* Spach, *Macadamia neurophylla*, *Phytolacca Americana*, *Gossia bidwillii*, *Phytolacca acinosa* Roxb, *Viotia neurophylla*, *Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*, *Eleutherococcus sciadophylloides*

- (synonyme *Acanthopanax sciadophylloides*), *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Gossia bamagensis*, *Gossia fragrantissima*, *Gossia sankowsiorum*, *Gossia gonoclada*, *Maytenus cunninghamii*, *Chengiopanax sciadophylloides*, *Phytolacca americana*, *Austromyrtus bidwillii*, *Alyxia rubricaulia*, *Azolla caroliniana*, *Crotalaria semperflorens*, *Crotalaria clarkei*, *Dipteris conjugata*, *Eleutherococcus sciadophylloides*, *Ilex crenata*, *Eugenia clusioides*, *Pinus syvestris*, *Stenocarpus ndnei*, *Viotia neurophylla*, *Schima superba*, *Polygonum hydropiper*, *Spermacoce latifolia* Aubl, *Dicranopteris linearis* (synonyme : *Gleichenia linearis*), *Bridelia ferruginea*, *Lantana camara*, *Psorospermum febrifugum* Spach et de préférence le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul* ssp. *rubiginosa*, *Grevillea exul* ssp. *exul* et *Grevillea gillivray* ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) notamment parmi le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'Aluminium (Al) pour la préparation d'une composition contenant au moins un agent mono ou polymétallique actif provenant de ladite plante, ladite composition ayant été préalablement filtrée et/ou purifiée sur résine et/ou oxydée et/ou fixée sur un support et/ou chélatée et/ou une électrolyse après traitement acide pour la mise en œuvre de réactions de synthèse organique faisant intervenir ledit agent comme catalyseur.
5. Utilisation selon l'une des revendication 1 à 4 dans laquelle l'agent mono ou polymétallique est un catalyseur comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (II) (Mn (II)), ou le degré d'oxydation (III) (Mn (III)) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).
6. Utilisation selon l'une des revendication 1 à 5 dans laquelle l'agent mono ou polymétallique est un réactif comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (III) (Mn (III)), ou le degré d'oxydation (IV) (Mn (IV)) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 après traitement thermique suivie d'un traitement acide et éventuellement d'une oxydation et/ou d'une électrolyse d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray*, de
5 *préférence Grevillea exul ssp. exul*, ayant accumulé du Manganèse (Mn) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) choisis parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).
- 10 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le traitement acide est effectué de préférence par de l'acide chlorhydrique, en particulier HCl gazeux, HCl 1N à 12N, de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, de l'acide trifluorométhanesulfonique de l'acide nitrique, de l'acide perchlorique, de l'acide phosphorique, de l'acide trifluoroacétique ou de l'acide para-toluène sulfonique.
- 15 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la composition est filtrée sur un solide minéral inerte tel que la célite et optionnellement ultérieurement purifiée sur résine échangeuse d'ions.
- 20 10. Utilisation selon les revendications 1 à 9, dans laquelle la concentration en Mn est comprise entre environ 15000 à environ 280000 mg/kg de poids sec de plante dans les feuilles séchées de la plante *Grevillea exul ssp. exul*.
- 25 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10 de catalyseurs comprenant du Mn (II) obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes hyperaccumulatrices de Mn appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Grevillea*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Spermacone*, *Stenocarpus*, ou *Virotia* pour la
mise en œuvre de réactions organiques, notamment la construction d'hétérocycles, la
30 protection de dérivés carbonylés, de préférence des aldéhydes et les substitutions électrophiles aromatiques, de préférence la construction de porphyrines.

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 dans laquelle la composition contenant au moins un catalyseur métallique ou de préférence polymétallique telle que décrite à l'une de ces revendications est utilisée dans la mise en œuvre des réactions de synthèse organique de transformations fonctionnelles par catalyse acide de Lewis choisies parmi les réactions de substitution électrophile aromatique, la construction d'hétérocycles, la préparation et la protection de dérivés carbonylés, les oxydations radicalaires, les époxydations, les oxydations d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou carbocyclique ou d'une double liaison, la coupures oxydantes de polyols, l'oxydation de benzamines, la déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et/ou conjugués comportant éventuellement un hétéroatome, l'halogénéation directe de composés énolisables, la réaction de Hantzsch en catalyse acide de Lewis entre un aldéhyde, un composé bêta-dicarbonylé et une source d'ammonium conduisant à la formation de dihydropyridines (DHP).
13. Procédé de préparation d'une composition pratiquement dépourvue de matière organique et comprenant un agent métallique ou polymétallique comprenant du Manganèse (Mn) ayant le degré d'oxydation (II) (Mn (II)), le degré d'oxydation (III) (Mn (III)) ou le degré d'oxydation (IV) (Mn (IV)) et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) Déshydratation de la biomasse d'une plante ou d'un extrait de plante appartenant à l'un des genres choisis parmi *Alyxia*, *Azolla*, *Beauprea*, *Beaupreopsis*, *Bridelia*, *Crotalaria*, *Dicranopteris*, *Dipteris*, *Eugenia*, *Gleichenia*, *Gossia*, *Helanthis*, *Macadamia*, *Maytenus*, *Pinus*, *Phytolacca* *Spermacone*, *Stenocarpus*, ou *Virotia* ou *Grevillea* et notamment *Grevillea exul ssp. rubiginosa*, *Grevillea exul ssp. exul* et *Grevillea gillivray* ayant accumulé du Manganèse (Mn), et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al),
 - b) Broyage de la biomasse sèche d'une plante ou d'un extrait de plante obtenue au stade a)

- c) Traitement thermique au four de préférence à une température inférieure à 500°C du mélange broyé
Et si désiré, et de préférence
- 5 d) Traitement des cendres obtenues au stade c) par un acide choisi de préférence parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique ou l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, acide phosphorique, acide trifluoroacétique ou l'acide para-toluène sulfonique suivi si désiré d'une déshydratation de la solution ou suspension obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un résidu sec
- 10 et solution ou suspension obtenue au stade d) qui, si désiré, est soumise
- e) lorsque le produit obtenu au stade d) est une suspension, à une étape d'élimination des matières insolubles par exemple par filtration sur un solide minéral inerte tel que la célite ou par centrifugation étape suivie si désiré d'une déshydratation de la solution obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un
- 15 résidu sec lorsque
et/ou
- f) à une éventuelle purification totale ou partielle sur résines échangeuses d'ions suivie si désiré d'une déshydratation de la solution obtenue de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un résidu sec
- 20 g) et résidu sec obtenu au stade c), d), e) ou f) contenant du Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) que si désiré pour transformer le Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II) en Manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) l'on soumet
- soit à l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement
- 25 par un anhydride tel que l'anhydride acétique
soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air
- et soumet le produit obtenu à une déshydratation de préférence sous pression
- 30 réduite pour obtenir un résidu sec comprenant du manganèse au degré d'oxydation (III) (Mn (III) associé éventuellement à des sels tels que les chlorures, les sulfates ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi

notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).

- h) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e) ou f) que si désiré l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- pour transformer le Manganèse au degré d'oxydation (II) (Mn(II)) en manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) et si désiré l'on soumet la suspension obtenue à un traitement acide puis à une déshydratation de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un réactif pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 [$< 3\%$] comprenant du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al).
- i) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e) ou f) que si désiré l'on soumet à une électrolyse en milieu acide pour obtenir du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn(IV)) sous forme de MnO_2 pratiquement dépourvu d'autres métaux.
- j) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e), f) g) ou h) que si désiré l'on mélange ou traite en milieu acide avec un support choisi de préférence parmi la silice, la montmorillonite, l'acide polygalacturonique, du chitosan ou un mélange de ces produits pour obtenir un catalyseur supporté
- k) et produit sous forme sèche obtenu au stade c), d), e), f) g) ou h) que si désiré l'on fait réagir avec des ligands de préférence organiques sous l'action éventuelle de micro-ondes pour obtenir des agents chélatés, de préférence des catalyseurs chélatés par exemple avec des porphyrines.

14. Procédé selon la revendication 13 de préparation d'une composition pratiquement dépourvue de matière organique et comprenant un agent métallique comprenant du Manganèse (Mn), ayant le degré d'oxydation (II), (III) ou (IV), et éventuellement un métal ou plusieurs métaux choisi(s) parmi le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'Aluminium (Al) caractérisé en ce que le procédé est mis en œuvre à partir d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment

Grevillea exul ssp. rubiginosa, Grevillea exul ssp. exul et Grevillea gillivray, de préférence Grevillea exul ssp. Exul.

- 5 15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 de catalyseurs comprenant du Mn (III) pouvant être obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes hyperaccumulatrices de Mn
soit par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que l'anhydride acétique
- 10 soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II) que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air,
en présence éventuellement d'un ou plusieurs co-oxydants telle que l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium, le peroxyde de ter-butyle ou l'hypoiodite de phényle
- 15 ioxygène, pour la mise en œuvre de réactions organiques, notamment les oxydations radicalaires ou l'oxydation d'alcènes, notamment l'époxydation d'alcènes.
16. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 de catalyseurs comprenant du Mn (III) pouvant être obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes
- 20 hyperaccumulatrices de Mn
soit par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- puis à un traitement par un anhydride tel que l'anhydride acétique
soit à l'action du pyrrole éventuellement substitué en présence d'un aldéhyde pour obtenir la formation d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (II)
- 25 que l'on soumet à l'action du dioxygène de l'air,
en présence éventuellement d'un ou plusieurs co-oxydants telle que l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium, le peroxyde de ter-butyle ou l'hypoiodite de phényle ioxygène, caractérisée en ce que l'on fait agir le catalyseur de préférence sous forme d'un complexe porphinato-manganèse au degré d'oxydation (III) sur l'isoeugénol de
- 30 préférence dans l'acétonitrile pour obtenir la vanilline.
17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 de réactifs comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 pouvant être

- obtenus à partir d'extraits de plantes métallophytes hyperaccumulatrices de Mn par l'action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis à une déshydratation de préférence sous pression réduite de manière à obtenir un réactif comprenant du manganèse au degré d'oxydation (IV) (Mn (IV) éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) pour la mise en œuvre de réactions organiques, notamment les oxydations d'alcools situés en alpha d'un groupe aromatique hétérocyclique ou carbocyclique ou d'une double liaison, les coupures oxydantes de polyols, l'oxydation de benzamines, la déshydrogénation aromatique oxydante de dérivés cycliques insaturés et/ou conjugués comportant éventuellement un hétéroatome, l'halogénéation directe de composés énolisables.
18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 d'un réactif comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 et éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) pouvant être obtenu à partir d'extraits d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul* ssp. *rubiginosa*, *Grevillea exul* ssp. *exul* et *Grevillea gillivray* par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis par une déshydratation de préférence sous pression réduite caractérisée en ce l'on fait agir le réactif sur le (3-méthoxy 4-hydroxy) benzène méthanol de préférence dans l'acétate d'éthyle au reflux pour obtenir la vanilline.
19. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 et 15 d'un réactif comprenant du Mn (IV) pratiquement dépourvu de Manganèse sous forme Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 et éventuellement associé à des sels tels que les chlorures ou les acétates ou des oxydes d'au moins un métal choisi notamment parmi le magnésium (Mg), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le Calcium (Ca), le Cadmium (Cd), l'aluminium (Al) pouvant être obtenu à partir d'extraits d'une plante ou d'une partie de plante choisie parmi le genre *Grevillea* et notamment *Grevillea exul* ssp. *rubiginosa*, *Grevillea exul* ssp. *exul*

et *Grevillea gillivray* par action du dioxygène de l'air en présence d'ions OH^- et si désiré par un traitement acide puis par une déshydratation de préférence sous pression réduite caractérisée en ce l'on fait agir le réactif sur le géraniol pour obtenir le géraniol.

5 20. Composition telle qu'obtenue par mise en œuvre du procédé selon la revendication 13.

21. Composition selon la revendication 20 pratiquement dépourvue de matière organique et notamment de chlorophylle contenant au moins un catalyseur métallique dont le métal est choisi notamment parmi le Manganèse (Mn) sous forme Mn (II) en
10 quantité supérieure à 25000 ppm, de préférence en quantité supérieure à 50000 ppm, et notamment supérieure à 200000 ppm, le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'aluminium Al (III) comprenant au moins un desdits métaux sous forme de chlorure ou de sulfate ou sous forme de complexe avec un chlorure d'un autre métal
15 par exemple le chlorure ferrique FeCl_3 , et des fragments cellulotiques de dégradation tels que du cellobiose et/ou du glucose, et/ou des produits de dégradation du glucose tels que le 5-hydroxyméthylfurfural et éventuellement de l'acide formique et moins d'environ 2%, notamment moins d'environ 0,2% en poids de Carbone en particulier environ 0,10% de carbone.

20

22. Composition selon l'une des revendications 20 ou 21 pratiquement dépourvue de matière organique et notamment de chlorophylle contenant au moins un réactif métallique ou polymétallique comprenant le Manganèse (Mn) sous forme Mn (III) ou Mn (IV) ainsi qu'un ou plusieurs métaux choisis de préférence parmi le calcium (Ca),
25 le magnésium (Mg), le Fer (Fe) ou l'aluminium Al (III) ledit réactif comprenant au moins un desdits métaux sous forme de sels tels que les chlorures, les sulfates ou les acétates sous forme d'oxyde, de chélate ou sous forme de complexe avec un chlorure d'un autre métal par exemple le chlorure ferrique FeCl_3 .

30